

Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
Dipl.-Phys. Mirko Wenzel
aus Fulda

Referent: Priv.-Doz. Dr. I. Alig
Korreferent: Prof. Dr. B. Stühn

Tag der Einreichung: 07.02.2005
Tag der Prüfung: 02.05.2005

Darmstadt 2005
D17

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. THEORIE UND KONZEPTE	4
2.1 Vorgehen im Rahmen der Arbeit	4
2.2 Beschreibung mechanischer Spannungen in härtenden Duromeren	5
2.2.1 Thermische Spannungen in elastischen, isotropen, chemisch stabilen Materialien	6
2.2.2 Thermische Spannungen in viskoelastischen, chemisch stabilen Materialien	6
2.2.3 Thermische und reaktionsbedingte Spannungen in viskoelastischen Materialien	7
2.3 Relevante physikalische Größen und Modelle zur Spannungsbeschreibung	10
2.3.1 Umsatz	10
2.3.2 Änderung der Glasübergangstemperatur während der Reaktion und Endumsatz	13
2.3.3 Schwindung	15
2.3.4 Gelation	17
2.3.4.1 Definition des Begriffes Gel	18
2.3.4.2 Theorie der Gelierung	19
2.3.4.3 Gelpunktbestimmung mit rheologischen Methoden	22
2.3.5 Mechanische Eigenschaften	23
2.3.5.1 Relaxation und Kriechen	23
2.3.5.2 Zeit- und Frequenzabhängigkeit des Moduls	25
2.3.5.3 Temperaturabhängigkeit des Moduls	32
2.3.5.4 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	34
2.3.5.5 Reaktionszeitabhängigkeit des Moduls	36
2.3.6 Dielektrische Funktion	39
2.3.6.1 Dielektrische Funktion im Zeit- und Frequenzbereich	39
2.3.6.2 Dielektrische Funktion während der isothermen Härtung	43
2.3.7 Komplexe Wärmekapazität	45
2.3.7.1 Komplexe Wärmekapazität im Zeit- und Frequenzbereich	45
2.3.7.1 Wärmekapazität während der isothermen Härtung	47
2.3.8 Thermische Längenänderung	48

3. STOFFAUSWAHL UND SYNTHESE	51
3.1 Stoffauswahl	51
3.2 Probenpräparation	53
3.3 Variation des Modellsystems	53
4. MESSMETHODEN	59
4.1 Mechanische Untersuchungen	59
4.2 Dielektrische Spektroskopie	59
4.3 Kalorimetrie	59
4.4 Ultraschallspektroskopie	60
4.5 Schwindungsmessung	61
4.6 Optische Erfassung mechanischer Spannungen	63
5. MECHANISCHES MODELL ZUR SPANNUNGSBERECHNUNG FÜR HÄRTENDE DUROMERE	73
5.1 Geometrie und Hooke'sches Gesetz	73
5.2 Anfangsrandwertproblem für den statischen, elastischen Fall	74
5.3 Ein viskoelastisches Modell zur Beschreibung der Spannungsentstehung während der Reaktion	79
5.3.1 Standard Linear Solid Modell für viskoelastische Festkörper	79
5.3.2 Iterative, numerische Berechnung der Spannungen	81
6. MESSUNG UND BESCHREIBUNG DER MATERIALGRÖßEN	86
6.1 Umsatz	86
6.1.1 Temperaturabhängigkeit	90
6.1.2 Zusammensetzungsabhängigkeit	95
6.2 Glasübergangstemperatur und Endumsatz	99
6.2.1 Temperaturabhängigkeit	100
6.2.2 Zusammensetzungsabhängigkeit	105

6.3 Reaktionsschwindung	110
6.3.1 Temperaturabhängigkeit	110
6.3.2 Zusammensetzungsabhängigkeit	112
6.4 Thermische Längenausdehnung	117
6.5 Gelpunkt	120
6.5.1 Bestimmung des Gelpunktes	120
6.5.2 Temperaturabhängigkeit des Gelpunktes	124
6.5.3 Zusammensetzungsabhängigkeit des Gelpunktes	126
6.6 Relaxationsverhalten	129
6.6.1 Zeit-Temperatur-Superposition	129
6.6.2 Reaktionszeitabhängigkeit des Relaxationsverhaltens	133
6.7 Gleichgewichtsmodule	145
7. ERGEBNISSE DER SPANNUNGSBERECHNUNGEN	150
7.1 Isotherme Härtung	154
7.2 Nicht isotherme Härtung	155
7.3 Innere Weichmachung	159
7.4 Vergleich der Simulationen mit gemessenen Spannungsverläufen	162
8. ZUSAMMENFASSUNG	166
9. LITERATURVERZEICHNIS	171

1. Einleitung

Duomere werden als Klebstoffe, Verkapselungsmaterialien oder als gießtechnische Produkte eingesetzt. Sie finden Einsatz im Automobilbau, in der Raum- und Luftfahrttechnik, in der Elektrotechnik und zur Herstellung von Computerkomponenten [1][2]. Häufig kommen sie dabei an der Grenzfläche zu metallischen oder keramischen Werkstoffen zum Einsatz. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Duromers und des eingeschlossenen oder umgebenden Materials kommt es während der Aushärtung solcher Duomere und beim Abkühlen nach der Härtung zur Ausbildung von mechanischen Spannungen, die zum Versagen von Bauteilen führen können. Bei der Berechnung von Spannungen in Duromeren mit Finite-Elemente-Methoden (FEM) vernachlässigen die meisten Programme den Spannungsaufbau während der Härtungsreaktion und beschränken sich auf die Berücksichtigung linear-elastischen Verhaltens bei der Abkühlung. Eine Möglichkeit zur Vorhersage sowohl der während der Härtung auftretenden als auch der durch die Abkühlung bedingten mechanischen Spannungen wäre deshalb wünschenswert.

Viele der bisher verwendeten Materialmodelle und Stoffwertfunktionen basieren auf empirischen Annahmen. Eine Verbesserung der Simulation erfordert physikalisch begründete Modelle. Die Polymerphysik stellt hierbei bereits eine Vielzahl phänomenologischer und molekular begründeter Modelle für amorphe Polymere zur Verfügung. Die Aushärtung von Duromeren stellt wegen der zeitabhängigen Änderung aller physikalischen Größen besondere Anforderungen an die Messung und Beschreibung dieser Größen. Die in dieser Arbeit untersuchten Größen und die dazu erforderlichen Messmethoden sind:

Größe	Messmethoden
Umsatz	Kalorimetrie
Glasübergangstemperatur	Kalorimetrie
Reaktionsschwindung	Laser-Scan-Dilatometer
Thermische Längenänderung	dynamisch mechanische Analyse, Laser-Scan Dilatometer
Gelpunkt	dynamisch mechanische Analyse
Mechanische Moduln	dynamisch mechanische Analyse, Ultraschallspektroskopie
Relaxationszeiten	Temperaturmodulierte Kalorimetrie, dielektrische Spektroskopie, Ultraschallspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit waren dabei eine Reihe von methodischen Entwicklungen zur zeit-aufgelösten Erfassung dieser Größen notwendig. Physikalische Fragestellungen ergeben sich unter anderem aus der Gelation während der Vernetzungsreaktion und aus der reaktionsinduzierten Verglasung. Hinzu kommt die Notwendigkeit der Weiterentwicklung viskoelastischer Modelle und der Kopplung dieser Modelle an die sich ändernden physikalischen Eigenschaften.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde basierend auf Arbeiten von Adolf [3][4][5][6] ein vom Temperatur- und vom Reaktionszustand abhängiges viskoelastisches Modell des härtenden Duromers entwickelt. Insbesondere wurden verbesserte Relaxationsmodelle einbezogen und die reaktionsbedingte Verglasung genauer betrachtet. Dieses Modell erlaubt es sowohl die während der Reaktion entstehenden Spannungen als auch die Abkühlspannungen zu berechnen. Das Modell berücksichtigt im Gegensatz zu [3] die Kopplung von Spannung und Dehnung. Die für dieses Modell benötigten Materialgrößen wurden experimentell ermittelt und dann durch geeignete Modellfunktionen ersetzt.

Für die Spannungsentstehung sind dabei zwei Zustandsänderungen des härtenden Duromers, nämlich die Gelierung und die Verglasung, von wichtiger Bedeutung. Die Gelierung bezeichnet die Ausbildung eines makroskopischen, dreidimensionalen Netzwerkes. Vor der Gelierung verhält sich das Duromer wie eine viskose Flüssigkeit, d.h. mechanische Spannungen können sich nicht ausbilden. Nach der Gelierung besitzt das Duromer Festkörpereigenschaften (endlichen Gleichgewichtsmodul) und mechanische Spannungen können sich aufbauen. Die Möglichkeiten der Gelpunktsbestimmung mit rheologischen Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigt und die Ergebnisse mit Hilfe der Perkolationstheorie [7] beschrieben.

Verglasung oder Vitrifikation findet während der Reaktion statt, wenn die Glasübergangstemperatur des aktuellen Härtungszustandes $T_G(t_R)$ die Härtungstemperatur T_R überschreitet. Dabei geht die Reaktion von einer zunächst chemisch kontrollierten in eine diffusionskontrollierte Reaktion über. Ähnlich der Verglasung chemisch stabiler Glasbildner (wie z.B. von Thermoplasten), bei denen das System durch Abkühlung unter die Glasübergangstemperatur vitrifiziert, verglasen diese Systeme durch ein Ansteigen der Glasübergangstemperatur durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen. Folgen der Verglasung sind Änderungen der thermodynamischen und mechanischen Größen sowie der charakteristischen Relaxationszeit des Systems. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein besonderes Augenmerk auf den

Einfluss der Vitrifikation auf die für die Spannungsberechnung wichtigen Materialgrößen gelegt. Die Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeit bei der Vitrifikation durch chemische Reaktion wurde dabei eingehend untersucht.

Weiterhin wurde für eine einfache Modellgeometrie für die Aushärtung (Scheibengeometrie mit metallischem Einschluss) gezeigt, wie sich mit diesen Modellfunktionen und den zugehörigen Materialparametern sowohl die räumliche Spannungsverteilung als auch die Reaktionszeitabhängigkeit der Spannungen vorhersagen lassen. Zur numerischen Lösung des Anfangsrandwertproblems für ein viskoelastisches Modell der reaktionsinduzierten Verglasung wurde ein Algorithmus entwickelt. Abschließend wurden diese berechneten Spannungsverläufe mit direkt während der Reaktion und an abgekühlten Proben gemessenen Spannungen verglichen. Die Gliederung der Arbeit ist im folgenden Abschnitt ausführlich dargestellt.

2. Theorie und Konzepte

2.1 Vorgehen im Rahmen der Arbeit

In diesem Abschnitt soll zunächst das Vorgehen im Rahmen dieser Arbeit erläutert werden. In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen dargestellt. Ausgehend von einem viskoelastischen Modell zur Beschreibung der mechanischen Spannungen in härtenden Duromersystemen werden die für die Spannungsberechnung wichtigen Materialgrößen identifiziert. Anschließend werden die einzelnen Materialgrößen erläutert und die aus der Literatur bekannten Ansätze zur Beschreibung ihrer Reaktionszeit- und Temperaturabhängigkeit dargestellt.

In Kapitel 3 wird dann das in dieser Arbeit verwendete Stoffsystem vorgestellt. Die Wahl fiel auf ein kommerziell erhältliches, sauer härtendes Epoxidharzsystem auf Basis eines Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) als Harzkomponente, Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) als Härter und 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (2,4-EMI) als Beschleuniger. Für die Auswahl maßgebliche Kriterien waren dabei, dass es sich um ein anwendungsrelevantes und im Gegensatz zu Amins systemen nicht toxisches System handelt. Das System wird zunächst anhand der Glasübergangstemperaturen charakterisiert, um die optimale Zusammensetzung und den Temperaturbereich für die thermische Härtung zu ermitteln. Durch Mischen von DGEBA mit einer zweiten Harzkomponente (Polypropylenglykol Diglycidylether; DGEPPG) besteht die Möglichkeit einer definierten Variation der Glasübergangstemperatur (innere Weichmachung). Dies ermöglicht systematische Untersuchungen zur reaktionsinduzierten Verglasung (bei nahezu gleicher Reaktionskinetik).

In Kapitel 4 werden die eingesetzten Messmethoden vorgestellt. Neben Standardmethoden wie dielektrischer Spektroskopie, Kalorimetrie und dynamisch mechanischer Analyse sind dies auch Methoden wie Ultraschallspektroskopie, optische Spannungsmessung und zeitaufgelöste Schwindungsmessung, die speziell für die zeitabhängige Messung an härtenden Systemen weiterentwickelt wurden.

In Kapitel 5 wird ein viskoelastisches Modell zur Berechnung von Spannungen während der Reaktion entwickelt. Ausgehend von einer einfachen Modellgeometrie wird zunächst eine analytische Beziehung für die Ortsabhängigkeit von Spannung und Dehnung für den stati-

schen, elastischen Fall abgeleitet. Dieses statische Modell wird durch ein einfaches rheologisches Modell erweitert, so dass viskoelastische Eigenschaften berücksichtigt werden können. Außerdem wird das Modell so verifiziert, dass die sich während der Reaktion ändernden Größen in der Modellierung berücksichtigt werden können.

Die für die Spannungsberechnung mit diesem Modell benötigten Größen werden dann in Kapitel 6 experimentell bestimmt und durch Stoffmodelle beschrieben. Zur Anpassung der Messdaten werden aus der Literatur bekannte Modelle und erweiterte Modelle verwandt. Dabei wird geklärt, welche Parameter für die jeweiligen Modelle notwendig sind und wie diese zu ermitteln sind. Die Phänomene der Gelierung und der Verglasung infolge der chemischen Reaktion werden dabei ausführlich diskutiert.

Anschließend werden in Kapitel 7 mit den zuvor bestimmten Parametern numerische Berechnungen von orts- und zeitabhängigen Spannungsverläufen durchgeführt. Dabei werden sowohl Spannungsprofile für isotherme als auch für nicht isotherme Reaktionen berechnet. Der Einfluss von reaktionsinduzierten und thermischen (Abkühl-)Spannungen wird betrachtet. Gemessene zeit- und ortsabhängige Spannungsverläufe werden mit berechneten Verläufen der Spannung verglichen. Abschließend werden die gezeigten Ergebnisse in Kapitel 8 zusammengefasst und bewertet.

2.2 Beschreibung mechanischer Spannungen in härtenden Duromeren

In diesem Kapitel wird ein allgemeines konstitutives Modell der Entstehung mechanischer Spannungen während der Vernetzungsreaktion von polymeren Netzwerken beschrieben. Diese Beschreibung basiert auf Arbeiten von Adolf et al. [3][4][5][6]. Einfachere Modelle [8][9] berücksichtigen nur die Spannungen, die bei der Abkühlung eines bereits ausgehärteten Materials entstehen, wenn das Material sich in einer Kavität mit unterschiedlichem Ausdehnungskoeffizienten befindet. Dabei berücksichtigen diese Modelle nur linear elastisches Verhalten.

Das im Folgenden vorgestellte Modell von Adolf erlaubt es, sowohl die während der Reaktion entstehenden Spannungen als auch die Abkühlspannungen zu berechnen. Dazu wird ein viskoelastisches Modell für Polymere gezeigt, das sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Reaktionsabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften berücksichtigt.

2.2.1 Thermische Spannungen in elastischen, isotropen, chemisch stabilen Materialien

Ausgehend von einem einfachen Hooke'schen Gesetz kann der Spannungstensor dargestellt werden als:

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2G \left[\underline{\underline{\gamma}} - \left(\frac{1}{3} \text{tr} \underline{\underline{\gamma}} \right) \underline{\underline{I}} \right] + K \left[\text{tr} \underline{\underline{\gamma}} - \Delta_{th} \right] \underline{\underline{I}} \quad (2.1)$$

Wobei $\underline{\underline{\sigma}}$ der Spannungstensor, $\underline{\underline{\gamma}}$ der infinitesimaler Dehnungstensor, G der Schubmodul, K der Kompressionsmodul und Δ_{th} die Volumendehnung durch thermische Expansion sind. Dabei repräsentiert der erste Term in Gleichung 2.1 Formänderungen des Materials, der zweite Term in Gleichung 2.1 den thermodynamischen Druck.

2.2.2 Thermische Spannungen in viskoelastischen, chemisch stabilen Materialien

Geht man von einem elastischen Material zu einem viskoelastischen Material über, so werden die Moduln zeitabhängige Größen. Man kann allgemein für das Verhalten des Schub- bzw. des Kompressionsmoduls schreiben:

$$\begin{aligned} G(t) &= G_d(t) + G_0 = [G_\infty - G_0] f_G(t) + G_0 \\ K(t) &= K_d(t) + K_0 = [K_\infty - K_0] f_K(t) + K_0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

wobei G_∞ und K_∞ die Modulwerte im Glaszustand sind ($\omega \rightarrow \infty$), G_0 und K_0 die Modulwerte im gummielastischen Zustand ($\omega = 0$) und K_d und G_d die abklingenden Komponenten. $f_K(t)$ und $f_G(t)$ beschreiben den zeitlichen Verlauf der Moduln während der Relaxation. Sie sind 1 für $t=0$ und 0 für $t \rightarrow \infty$.

Nach dem Boltzmann Superpositionsprinzip [10] lässt sich die Gesamtspannung eines Systems als lineare Überlagerung von Deformationsänderungen, die zu früheren Zeiten s stattgefunden haben, darstellen (lineare Viskoelastizität):

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s) \frac{d\gamma}{ds} ds . \quad (2.3)$$

Für isotherme, nicht reaktive Systeme lässt sich mit den Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 nun schreiben:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \int_{-\infty}^t ds \left\{ 2G(t-s) \left[\frac{d}{dt} \left(\underline{\underline{\gamma}} - \left(\frac{1}{3} \text{tr} \underline{\underline{\gamma}} \right) \underline{\underline{I}} \right) \right] + K(t-s) \left[\frac{d}{dt} \left(\text{tr} \underline{\underline{\gamma}} - \Delta_{th} \right) \right] \underline{\underline{I}} \right\}. \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 kann weiter für nicht isotherme Systeme verallgemeinert werden, wenn sich das Material thermorheologisch einfach verhält. Dies bedeutet, dass die Relaxationszeitverteilung temperaturunabhängig ist, wenn man die Zeit mit Hilfe des monomeren Reibungskoeffizienten $\Omega(u)$ skaliert:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \int_{-\infty}^t ds \left\{ 2G \left(\int_s^t \frac{du}{\Omega(u)} \right) \left[\frac{d}{dt} \left(\underline{\underline{\gamma}} - \left(\frac{1}{3} \text{tr} \underline{\underline{\gamma}} \right) \underline{\underline{I}} \right) \right] + K \left(\int_s^t \frac{du}{\Omega(u)} \right) \left[\frac{d}{dt} \left(\text{tr} \underline{\underline{\gamma}} - \Delta_{th} \right) \right] \underline{\underline{I}} \right\} \quad (2.5)$$

Dabei ist $\Omega(u)$ das Verhältnis aus monomerer Reibung $\xi(T(u), u)$ bei der aktuellen Temperatur $T(u)$ zur Zeit u und der monomeren Reibung $\xi(T_0, u)$ bei einer Referenztemperatur, bei der $G(T_0, t)$ bestimmt wurde:

$$\Omega(u) = \frac{\xi(T(u), u)}{\xi(T_0, u)} \quad (2.6)$$

Gleichung (2.5) beschreibt also Spannungen, die in einem viskoelastischen, thermorheologisch einfachen Material aufgrund seiner Temperaturgeschichte $T(u)$ entstehen.

2.2.3 Thermische und reaktionsbedingte Spannungen in viskoelastischen Materialien

Will man die Spannungsentstehung während der chemischen Vernetzungsreaktion eines Dromeren beschreiben, so muss man berücksichtigen, dass die viskoelastischen Eigenschaften sich während der Reaktion verändern, d.h. sie werden reaktionszeit- bzw. umsatzabhängig. So steigen zum Beispiel während der Reaktion der Schubmodul und die zugehörige längste Re-

laxationszeit dramatisch an. Die während der Reaktion ansteigende Glasübergangstemperatur führt zu einem Anstieg der monomeren Reibung und damit wieder zu steigenden Relaxationszeiten. Bei einer isothermen Reaktion ist dies der temperaturabhängigen Verschiebung des monomeren Reibungskoeffizienten beim glasartigen Einfrieren während einer Abkühlung aus der Schmelze ähnlich.

Insgesamt müssen zur Berechnung von während der Reaktion entstehenden Spannungen vier Größen betrachtet werden: die Gleichgewichtsmoduln K_0 und G_0 sowie die abklingenden Komponenten K_d und G_d . Gleichung 2.5 lässt sich auf härtende Systeme erweitern, wenn man eine weitere Annahme trifft: Das zu beschreibende Material verhalte sich chemorheologisch einfach. Dies bedeutet, analog zur thermorheologischen Einfachheit, dass sich die Relaxationszeitverteilung nicht mit dem Umsatz ändert, wenn man sie mit dem monomeren Reibungskoeffizienten normiert. Der Reibungskoeffizient $\Omega(u)$ ist dann sowohl eine Funktion der Temperatur $T(u)$ als auch des Umsatzes $p(u)$:

$$\Omega(u) = \frac{\xi(T(u), p(u), u)}{\xi(T_0, p_0, u)}. \quad (2.7)$$

Es zeigt sich, dass die Annahme der chemorheologischen Einfachheit für viele härtende Systeme wie Epoxidharze, Siloxane und Urethane gilt [11][12][13][14].

Verallgemeinert für chemisch reagierende Systeme ergibt sich aus Gleichung 2.5:

$$\underline{\underline{\sigma}}_G = \int_{-\infty}^t ds \left[G_d \left(\int_s^t \frac{du}{\Omega(u)} \right) + \langle G_0(t, s) \rangle \left[\frac{d}{dt} \left(\underline{\underline{\gamma}} - \left(\frac{1}{3} tr \underline{\underline{\gamma}} \right) \underline{\underline{I}} \right) \right] \right] \quad (2.8)$$

$$\underline{\underline{\sigma}}_K = \int_{-\infty}^t ds \left[K_d \left(\int_s^t \frac{du}{\Omega(u)} \right) + K_0(s) \right] \left[\frac{d}{dt} tr \left(\underline{\underline{\gamma}} - \Delta_{th} - \Delta_{cure} \right) \right] \underline{\underline{I}} \quad (2.9)$$

Dabei ist

$$\langle G_0(t, s) \rangle = G_0(s) F_r(t, s) + G_0(t) F_u(t, s) \quad (2.10)$$

und

$$F_u(t, s) = \frac{G_d \left(\int_s^t \frac{du}{\Omega(u)} \right)}{G_d(0)} \quad (2.11)$$

der Anteil der unrelaxierten Moden und

$$F_r(t, s) = 1 - \frac{G_d \left(\int_s^t \frac{du}{\Omega(u)} \right)}{G_d(0)} \quad (2.12)$$

der Anteil der relaxierten Moden. Δ_{cure} ist die Volumenänderung, die durch die chemische Reaktion verursacht wird.

Diese Darstellung ist für ein viskoelastisches Material während der Reaktion gültig. Es werden sowohl Änderungen der Temperatur als auch des Umsatzes berücksichtigt. Einschränkungen sind die Annahmen der thermorheologischen und der chemorheologischen Einfachheit und die Beschränkung auf kleine Dehnungen.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Modells liegt darin, dass es keine Kopplung zwischen Spannung und Dehnung enthält, d.h. es lässt sich in dieser Form nur anwenden, wenn die Dehnung $\underline{\gamma}$ vorgegeben ist (z.B. eine rechteckige Probe die an zwei Seiten fest eingespannt ist). In den meisten Fällen ist diese Annahme jedoch unzutreffend, da besonders härtende Systeme, die im Ausgangszustand flüssig sind, zumindest in eine Richtung ihre Dehnung ändern können. Aus diesem Grund wird in Kapitel 5 ein Modell zur Spannungsberechnung entwickelt, dass diese Rückwirkung von Spannung und Dehnung berücksichtigt.

2.3 Relevante physikalische Größen und Modelle zur Spannungsbeschreibung

2.3.1 Umsatz

Die Kenntnis des chemischen Umsatzes als Funktion der Reaktionszeit und die damit verbundene Betrachtung der Reaktionskinetik sind für die Berechnung der reaktionsinduzierten Spannungen notwendig, da sich alle anderen Größen als Funktion des Umsatzes parametrisieren lassen. Da die Stoffgrößen in der Regel selbst nicht von der konkreten Reaktionskinetik abhängig sind, lassen sich diese einfacher als Funktion des Umsatzes $p(t_R)$ als Funktion der Reaktionszeit t_R beschreiben. Dadurch müssen die Temperaturabhängigkeit der Reaktion oder die Abhängigkeit von dem jeweiligen Reaktionstyp nur einmal zur Umsatzbestimmung berücksichtigt werden und nicht mehr explizit für alle Materialmodelle.

Die Änderungsrate des Umsatzes während der chemischen Reaktion lässt sich allgemein als

$$\frac{dp}{dt_R} = kf(p) \quad (2.13)$$

darstellen. Dabei ist p der Umsatz, t_R die Reaktionszeit, $f(p)$ eine Funktion des Umsatzes und k eine scheinbare Geschwindigkeitskonstante. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann ein Arrhenius-Verhalten angenommen werden:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.14)$$

Für eine Reaktion n -ter Ordnung mit nur einer reagierenden Substanz gilt die Reaktionsgleichung

$$-\frac{dc}{dt_R} = k_0 c^n \quad (2.15)$$

für die Konzentration c des Edukts. k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante für eine gegebene Temperatur T . Für diesen Fall ist der Zusammenhang zwischen Konzentration c und Umsatz p gegeben durch:

$$c = c_0(1 - p). \quad (2.16)$$

wobei c_0 die Anfangskonzentration darstellt. Aus den Gleichungen 2.15 und 2.16 ergibt sich:

$$\frac{dp}{dt_R} = k(1-p)^n. \quad (2.17)$$

Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k ist in diesem Fall $k = k_0 c_0^{n-1}$. Für $f(p)$ in Gleichung 2.13, ergibt sich $f(p) = (1-p)^n$.

Ein häufig verwendeter Ansatz zur Beschreibung der Geschwindigkeitsgleichung für Epoxidharzsysteme stammt von Hori et. al. [15]. Er beschreibt die allgemeinste Form einer autokatalytischen Reaktion:

$$\frac{dp}{dt_R} = (k_1 + k_2 \cdot p^m) \cdot (1-p)^n \quad (2.18)$$

m ist die Reaktionsordnung der autokatalytischen Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , und n ist die Reaktionsordnung der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion mit der dazugehörigen Geschwindigkeitskonstante k_1 . Gleichung 2.18 wurde an unterschiedlichsten Epoxidsystemen getestet [16][17][18][19][20]. Dabei zeigte sich anhand der experimentellen Daten, dass die Exponenten m und n auch nicht ganzzahlige Werte annehmen können. Hierbei ist Gleichung 2.18 als empirische Funktion zu verstehen. Viele Systeme lassen sich jedoch mit einfachen Annahmen wie $m=n=1$ oder $m+n=2$ hinreichend gut beschreiben. Auch anhydritisch härtende Systeme wurden mit Gleichung 2.18 beschrieben [21][22]. Für den Fall $m=n=1$ erhält man in der Darstellung $\frac{dp}{dt_R} / (1-p)$ als Funktion des Umsatzes p eine Gerade mit Steigung k_2 und Achsenabschnitt k_1 .

Gleichung 2.18 berücksichtigt jedoch nicht, dass es aufgrund des glasartigen Einfrierens während der Reaktion, d.h. falls die Härtungstemperatur unterhalb der maximal erreichbaren Glasübergangstemperatur liegt, während der Reaktion zu einer zunehmenden Diffusionskontrolle der Reaktion kommt und dadurch der Endumsatz $p=1$ nicht mehr erreicht werden kann. Fournier et al. [23] erweiterten Gleichung 2.18 deshalb um einen empirischen Diffusionsfaktor $f_D(p)$:

$$\frac{dp}{dt_R} = (k_1 + k_2 \cdot p^m) \cdot (1-p)^n \cdot f_D(p) \quad (2.19)$$

mit:

$$f_d(p) = \left[\frac{2}{1 + \exp[(p - p_{\text{end}})/b]} - 1 \right] \quad (2.20)$$

Dabei ist p_{end} der Endumsatz und b eine empirische, materialspezifische Konstante.

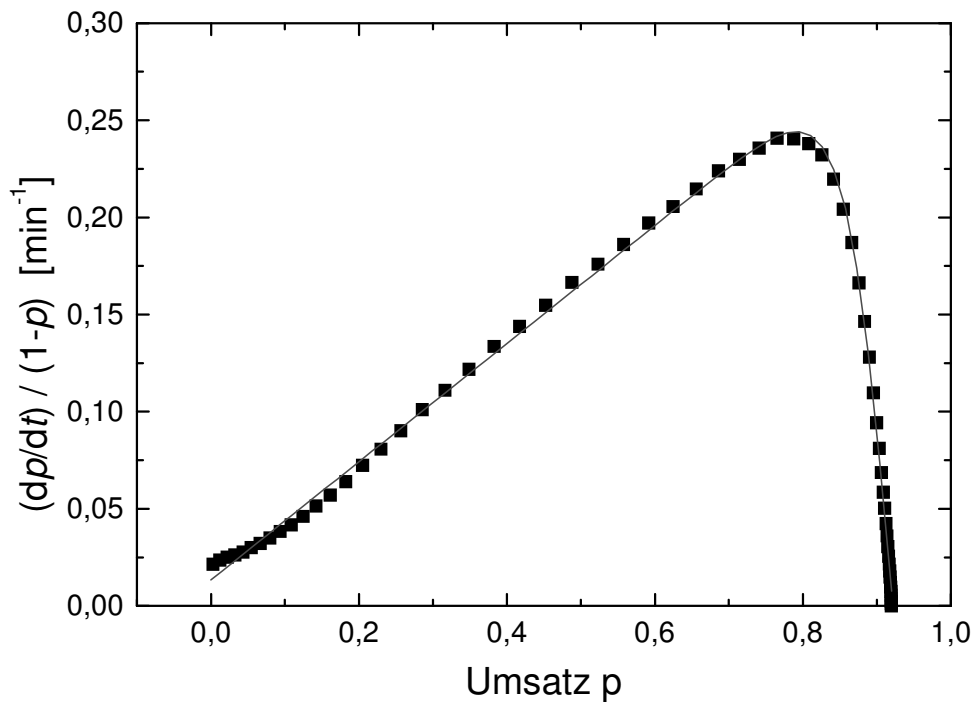


Abbildung 2.1: $(dp/dt)/(1-p)$ als Funktion des Umsatzes p . Daten aus isothermer ($T = 70^\circ\text{C}$) kalorimetrischer Messung für ein säureanhydridisch härtendes Epoxidharz (aus [24]). Die rote Kurve zeigt eine Anpassung nach Gleichung 2.19 für $m=n=1$.

Abbildung 2.1 zeigt die Anpassung von Gleichung 2.19 an experimentelle Daten für ein säureanhydridisch härtendes Epoxidharzsystem (mit $m=n=1$), dabei wurde die Darstellung $(dp/dt)/(1-p)$ über dem Umsatz p gewählt. Man erkennt zunächst einen weitgehend linearen Anstieg. Dies entspricht einer autokatalytischen Reaktion erster Ordnung bis zu einem Umsatz von etwa 75%. Für höhere Umsatzwerte kommt es zu einem starken Abfall der Kurve bis auf den Wert 0. Dieser wird hier bei einem Endumsatz von etwa 92% erreicht. Man erkennt, dass die sich aus dem Modell ergebende Kurve (durchgezogene Linie) eine gute Anpassung an die Messdaten darstellt und sowohl der Diffusionskontrolle (starker Abfall im Bereich der

Vitrifikation) als auch der Tatsache, dass aufgrund der Verglasung der erreichte Endumsatz kleiner 1 ist, Rechnung trägt. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist eine Bestimmung des maximal erreichbaren Endumsatzes möglich, wenn man die Änderung der Glasübergangstemperatur mit dem Umsatz kennt. Die modifizierte Hori-Gleichung 2.19 und 2.20 wird im Weiteren für alle Simulationen verwendet.

2.3.2 Änderung der Glasübergangstemperatur während der Reaktion und Endumsatz

Während der chemischen Vernetzung von Polymernetzwerken ändert sich die Glasübergangstemperatur des Systems. Ausgehend von der Glasübergangstemperatur der Monomermischung steigt sie während der Vernetzung an. Ist dabei die Härtungstemperatur sehr viel höher als die maximal erreichbare Glasübergangstemperatur des Systems, so bleibt die gesamte Reaktion chemisch kontrolliert, das heißt die Konzentration der reaktiven Gruppen bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Liegt die Härtungstemperatur jedoch unterhalb dieser maximal möglichen Glasübergangstemperatur, so kommt es zum glasartigen Einfrieren des Reaktionsgemisches wenn die Glasübergangstemperatur die Härtungstemperatur erreicht. Nun hängt die Reaktionsrate nicht mehr von der Konzentration der reaktiven Gruppen ab sondern wird entscheidend von der durch das Einfrieren dramatisch erschwerten Diffusion beeinflusst. Man sagt nun, die Reaktion ist diffusionskontrolliert. Zur Beschreibung des Verlaufes der Glasübergangstemperatur für thermisch härtende Systeme existieren in der Literatur eine Reihe von mathematischen Modellen [25][26][27][28][29]. Für Epoxidharznetzwerke wird häufig die DiBenedetto-Gleichung [30] verwandt:

$$\frac{T_G(p) - T_{G,0}}{T_{G,1} - T_{G,0}} = \frac{\lambda \cdot p}{1 - (1 - \lambda) \cdot p} \quad (2.21)$$

Dabei ist p der Umsatz, $T_G(p)$ ist die zu bestimmende Glasübergangstemperatur des Systems beim Umsatz p , $T_{G,0}$ ist die Glasübergangstemperatur der Monomermischung ($p=0$), $T_{G,1}$ ist die Glasübergangstemperatur des vollständig reagierten Systems ($p=1$) und λ ist ein materialspezifischer Parameter, der in der Regel an die Messdaten angepasst wird.

Gleichung 2.21 wurde mit Erfolg an experimentelle umsatzabhängige T_G -Verläufe für verschiedene thermisch härtende Polymere angepasst [31][32].

Eine andere, ebenfalls zur Beschreibung der Umsatzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur für thermisch härtende Netzwerke häufig verwandt Gleichung ist die Venditti-Gillham-Gleichung [33]:

$$\frac{\ln T_G(p) - \ln T_{G,0}}{\ln T_{G,1} - \ln T_{G,0}} = \frac{\lambda \cdot p}{1 - (1 - \lambda) \cdot p} \quad (2.22)$$

Auch für Gleichung 2.22 wurde die Gültigkeit für eine Reihe von thermisch härtenden Systemen gezeigt [33][34].

Um nun den für die Anwendung von Gleichung 2.19 benötigten Endumsatz p_{end} zu bestimmen, kann man Gleichung 2.21 verwenden. Diese beschreibt die Glasübergangstemperatur als Funktion des Umsatzes. Bei einer isothermen Reaktion mit einer Reaktionstemperatur unterhalb der maximal erreichbaren Glasübergangstemperatur $T_{G,1}$ erhält man in der Regel eine Glasübergangstemperatur, die etwa um $\Delta T = 20^\circ C$ oberhalb der Härtungstemperatur T_R liegt, da durch die Diffusionskontrolle die Reaktion zum Erliegen kommt und $p = 1$ nicht erreicht wird. Mit der Annahme

$$T_G(p_{end}) = T_R + \Delta T \quad (2.23)$$

kann man nun Gleichung (2.21) nach p_{end} auflösen und erhält den zur Härtungstemperatur gehörenden Endumsatz:

$$p_{end} = \frac{C(T)}{\lambda + C(T) - C(T) \cdot \lambda} \quad (2.24)$$

mit

$$C(T) = \frac{T_R + \Delta T - T_{G,0}}{T_{G,1} - T_{G,0}}. \quad (2.25)$$

Für isotherme Härtungen, die bei Reaktionstemperaturen im Bereich der maximal erreichbaren Glasübergangstemperatur $T_{G,1}$ oder bei höheren Temperaturen ablaufen, für die also gilt

$$T_{cure} > T_G(p_{end}) - \Delta T, \quad (2.26)$$

läuft die Reaktion vollständig ab und es wird der maximale Endumsatz $p_{end} = 1$ erreicht.

2.3.3 Schwindung

Die Kenntnis der während der Reaktion auftretenden Schwindung und deren Zeit- bzw. Umsatzabhängigkeit ist ebenfalls von zentraler Bedeutung für die Spannungsvorhersage in Duromeren. Das Schwinden des Materials führt zu einer Volumenkontraktion, die abhängig von den Modulwerten und Ausdehnungskoeffizienten des Materials für gegebene Randbedingungen (z.B. an einer Festkörpergrenzfläche) die Entstehung mechanischer Spannungen zur Folge hat.

Bei der Vernetzungsreaktion von Epoxidharzsystemen kommt es infolge der Ausbildung von kovalenten Bindungen zu einer Volumenkontraktion, d.h. einer Zunahme der Dichte. Dies bezeichnet man als Reaktionsschwindung. Erfolgt der Vorgang des Schwindens ohne geometrische Restriktionen, so spricht man von freier Schwindung. Ist die Probe geometrisch behindert, z.B. durch Aushärtung in einer Kavität, so spricht man von behinderter Schwindung. Eine Änderung der Probengestalt (mit oder ohne Schwindung) wird als Verzug bezeichnet.

Die Dichteänderung während eines typischen Aushärtevorgangs von Duromeren ist in *Abbildung 2.2* dargestellt. Zunächst wird die Ausgangsmischung von Raumtemperatur auf die isotherme Härtungstemperatur erwärmt. Dies ist mit einer Dichteabnahme (A-B) oder Volumenausdehnung verbunden (Annahme: keine Reaktion während der Erwärmung):

$$V(p=0, T_R) = V(T_0) (1 + \gamma_{Monomer} \cdot (T_R - T_0)) . \quad (2.27)$$

T_0 ist die Ausgangstemperatur, $\gamma_{Monomer}$ der Volumenausdehnungskoeffizient der Monomermischung.

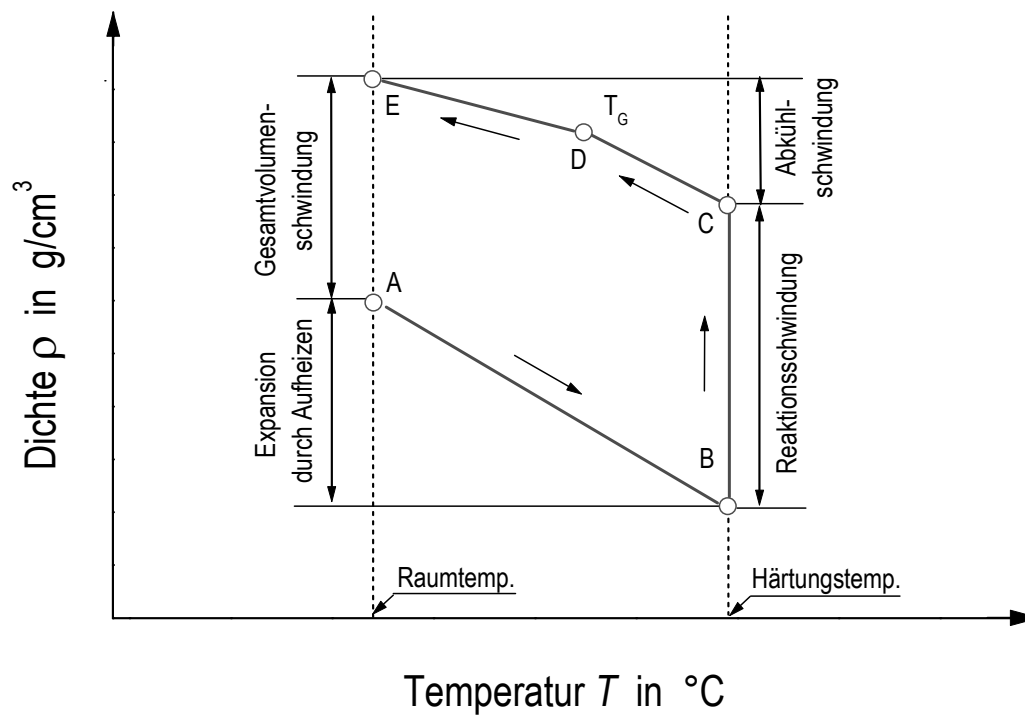


Abbildung 2.2: Schema der Dichteänderung eines Epoxidharz-Systems: Aufheizen, Reaktion und Abkühlen (aus [24])

Anschließend vernetzt die Probe bei der isothermen Härtungstemperatur T_R (B-C). Die sich dabei ergebende Dichtezunahme bzw. Volumenabnahme wird als Reaktionsschwindung bezeichnet. Es ergibt sich für das Probenvolumen als Funktion des Umsatzes p während der Reaktion

$$V(p, T_R) = V(p = 0, T_R) \cdot (1 - S(p, T_R)). \quad (2.28)$$

Dabei ist

$$S(p, T_R) = -\Delta V(p, T_R) / V(p = 0, T_R) \quad (2.29)$$

die Reaktionsschwindung mit $\Delta V(p, T_R) = V(p, T_R) - V(p = 0, T_R)$. Die Reaktionsschwindung ist vom Vorzeichen her positiv, wenn das Volumen abnimmt. Bei der anschließenden Abkühlung der Probe kommt es dann durch die thermische Längenänderung zu einer Dichterhöhung bzw. Volumenabnahme:

$$V(p_{end}, T_0) = V(p_{end}, T_R) \left(1 + \gamma_{Polymer, T > T_G} (T_G - T_R) + \gamma_{Polymer, T < T_G} (T_0 - T_G) \right). \quad (2.30)$$

$\gamma_{Polymer, T > T_G}$ und $\gamma_{Polymer, T < T_G}$ sind die Volumenausdehnungskoeffizienten des Duromeren oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur. Dabei kann beim Abkühlen die Glasübergangstemperatur überschritten werden. Gleichung 2.30 berücksichtigt also, dass die Ausdehnungskoeffizienten oberhalb und unterhalb von T_G verschieden sind.

Geht man davon aus, dass jede Volumenabnahme während der Reaktion mit den sich chemischen Bindungen verbunden ist, so lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Volumenschwindung und Umsatz annehmen:

$$S(p) = S(p = 1) \cdot p. \quad (2.31)$$

Dabei ist jedoch zu prüfen, inwiefern dieser lineare Zusammenhang gestört werden kann, d.h. ob zum Beispiel Gelbildung, Verglasung oder die Entstehung innerer Spannungen in der Lage sind, Volumeneffekte auszulösen, die sich nicht in gleicher Weise auf den Umsatz auswirken.

2.3.4 Gelation

Während der Reaktion findet ein Übergang des Duromers von einer viskosen Flüssigkeit zu einem dreidimensional vernetzten Festkörper statt. Dieser Übergang gehört zur Klasse der Sol-Gel-Übergänge. Zur Spannungsberechnung ist die Gelation von Bedeutung, da der Zeit-

punkt der Gelierung festlegt, ab wann das Material Festkörpereigenschaften, also z.B. einen nicht verschwindenden Gleichgewichtsschubmodul G_0 , besitzt.

2.3.4.1 Definition des Begriffes Gel

In der Literatur existieren unterschiedliche Ansätze zur Definition des Begriffes „Gel“ [35][36]. Eine weitgehend anerkannte stammt von Hermans [37]: Ein Gel ist ein kohärentes System aus mindestens zwei Komponenten, das die charakteristischen mechanische Eigenschaften eines Festkörpers zeigt, wobei sich sowohl die dispergierte Komponente als auch das Dispersionsmedium kontinuierlich über das gesamte System erstrecken. Der Übergang von der polymeren Lösung zum Gel wird als Sol-Gel-Übergang bezeichnet, die Phasenumwandlung selbst als Gelierung. Die verschiedenen Prozesse, die zur Gelierung führen können, lassen sich in reversible und nicht reversible unterteilen. Dabei sind irreversible Prozesse in der Regel chemischer Natur und reversible physikalischer Natur. Beispiele für physikalische Gele sind teilkristalline Polymere, mikrophasenseparierende Blockcopolymere oder Emulsionen am Perkollationslimit. Im Falle der Epoxidharzhärtung führt eine chemische Reaktion zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Dabei muss eine der Netzwerkkomponenten zumindest trifunktional sein. Gelierung tritt dann auf, wenn ein makroskopisches, durchgehendes Netzwerk vorliegt, das einen endlichen Schubmodul besitzt. Es handelt sich hier also um ein chemisches, nicht reversibles Gel, das durch kovalente Bindungen vernetzt ist. Als unabhängige Variable zur Beschreibung des Überganges Sol-Gel bietet sich für chemisch vernetzende Systeme der Umsatz p an. Ausgehend von einer Monomermischung der Komponenten (*Abbildung 2.3*, $p = 0$) bilden sich unterhalb des Gelpunktes Netzwerkcluster mit endlicher Ausdehnung aus. Am Gelpunkt liegen dann ein dreidimensionales Netzwerk und ein Gemisch aus Netzwerkfragmenten und Monomeren als Lösungsmittel vor. Erreicht der Umsatz Werte nahe Eins, so ist das System nahezu vollständig dreidimensional vernetzt.

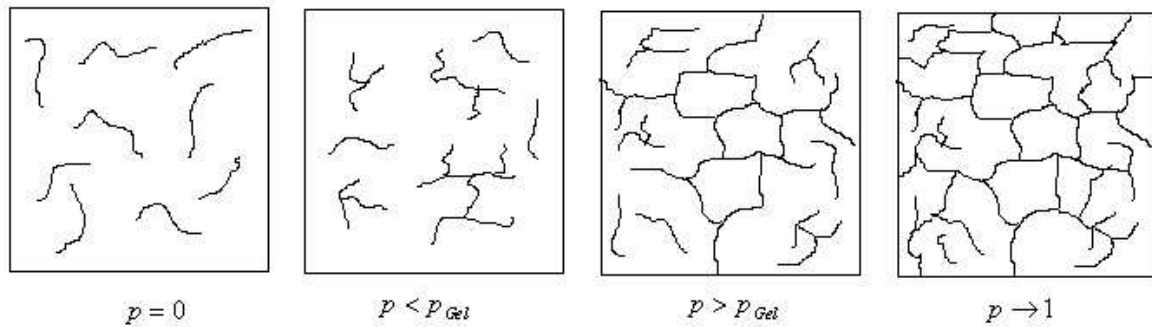


Abbildung 2.3: Netzwerkformation, ausgehend von einem Monomergemisch bis hin zum vollständig vernetzten System

2.3.4.2 Theorie der Gelierung

Einen Ansatz zur Beschreibung des Phänomens der Gelierung für polymere Netzwerke stellen Verzweigungstheorien dar. Flory und Stockmayer [35][36] benutzten einen kombinatorischen Ansatz zur Bestimmung des kritischen Umsatzes p_c , bei dem Gelierung auftritt. Dabei geht man von zwei Spezies multifunktionaler Moleküle aus, von denen die eine mindestens trifunktional, die andere mindestens bifunktional ist. Es werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- punktförmige Monomere, d.h. keine sterische Behinderung
- Reaktivität aller funktionalen Gruppen des gleichen Typs ist identisch
- keine Reaktion zwischen funktionalen Gruppen eines Clusters (keine Schleifenbildung)
- Netzwerkverknüpfungen werden zufällig zwischen irgendeinem Paar funktionaler Gruppen hergestellt

Interessant für die Bestimmung des kritischen Umsatzes p_c , d.h. des Umsatzes, bei dem das Molekulargewicht divergiert ($M_w \rightarrow \infty$) sind zwei Spezialfälle:

1. Für eine Homopolymerisation von f-funktionalen Molekülen mit gleicher Reaktivität erhält man für den kritischen Umsatz:

$$p_c = \frac{1}{\bar{f}_2 - 1} \quad (2.32)$$

Dabei ist

$$\bar{f}_2 = \frac{\sum_f f^2 n_f}{\sum_f f n_f} \quad (2.33)$$

das quadratische Mittel von Vernetzungsstellen entlang der Kette mit n_f Molekülen der Funktionalität f .

2. Für eine Vernetzung von f-funktionalen Molekülen A mit g-funktionalen Molekülen B, die im molaren Verhältnis

$$r = \frac{\sum_f f n_f}{\sum_g g n_g} \quad (2.34)$$

gemischt sind erhält man für den kritischen Umsatz (bezogen auf die Komponente A):

$$p_c = \frac{1}{\sqrt{r(\bar{f}_2 - 1)(\bar{g}_2 - 1)}} \quad (2.35)$$

Daraus ergibt sich zum Beispiel für ein Harz mit $f = 4$ und einen Härter mit $g = 2$ im stöchiometrischen Verhältnis ($r = 1$) ein kritischer Umsatz von $p_c = 0,58$. Dieser Wert wurde experimentell für Epoxidharze bei Stufenreaktionen (z.B. aminische Härtung) bestätigt [38]. Für sauer härtende Epoxidsysteme wurde in der Literatur gezeigt [39][40], dass der kritische Umsatz entscheidend von der Art und Weise der Initiierung der Reaktion abhängt.

Einen weiteren Zugang zur Beschreibung der Gelierung bietet die Perkolationstheorie [7]. Diese beschreibt das zufällige Wachstum von molekularen Clustern auf einem d-dimensionalen Gitter (Abbildung 2.4). Dabei besetzen die Monomereinheiten die Gitterpunkte. Bindungen können mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p zwischen nächsten Nach-

barn entstehen. Dabei gibt es einen kritischen Wert p_c ab dem die Wahrscheinlichkeit, einen perkolierenden Cluster zu finden, der die gesamte Probe durchdringt, verschieden von Null ist.

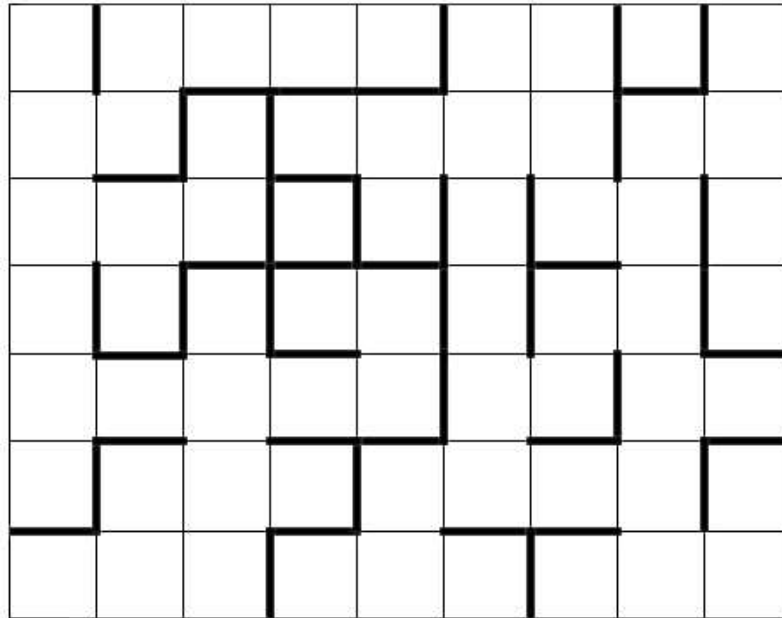


Abbildung 2.4: 2-dimensionales Gitter ($p = p_c$), die Gitterpunkte repräsentieren Monomereinheiten, die jeweils mit ihren nächsten Nachbarn Bindungen eingehen können.

Befindet sich ein Gel in der Nähe des kritischen Punktes, so spricht man von einem kritischen Gel. In diesem Bereich folgen sowohl molekulare Eigenschaften (z.B. mittlere Clustergröße) als auch Eigenschaften des gesamten Systems (z.B. der Gleichgewichtsmodul) einheitlichen Skalenbeziehungen. Für das mittlere Molgewicht M_w , die charakteristische Clustergröße R und die Gelfraktion f_g findet man in der Literatur [41][42] folgende Beziehungen:

$$M_w \propto |p - p_c|^{-\gamma} \quad p < p_c \quad (2.36a)$$

$$R \propto |p - p_c|^{-\nu} \quad p < p_c \quad (2.36b)$$

$$f_g \propto |p - p_c|^\beta \quad p > p_c \quad (2.36c)$$

Neben diesen Skalenbeziehungen für statische Größen, lassen sich auch solche für Größen wie Viskosität und Schubmodul aufstellen [41]:

$$\eta_0 \propto (p_c - p)^{-s} \quad p < p_c \quad (2.37a)$$

$$G_0 \propto (p - p_c)^z \quad p > p_c. \quad (2.37b)$$

2.3.4.3 Gelpunktbestimmung mit rheologischen Methoden

Wie bereits Gleichungen 2.37a und 2.37b zeigen sind rheologische Methoden hervorragend geeignet, Änderungen des mechanischen Verhaltens während der Netzbildung zu verfolgen. Da sich der Gelpunkt durch ein Divergieren der Viskosität auszeichnet, liegt es nahe Methoden zur Viskositätsmessung für die Gelpunktbestimmung von härtenden Polymernetzwerken zu verwenden [43][44]. Zur Bestimmung der Gelzeit wird die gemessene Gleichgewichtsviskosität η_0 gegen unendlich extrapoliert. Es muss dabei beachtet werden, dass auch andere Phänomene (wie Verglasung oder Phasenseparation) zu einem Divergieren der Viskosität führen können. Eine weitere in der Literatur vorgeschlagene Möglichkeit [45] zur Gelpunktbestimmung besteht in der Bestimmung des Schnittpunktes zwischen Speicheranteil $G'(t_R)$ und Verlustanteil $G''(t_R)$ des komplexen Schubmoduls aus einem dynamischen Scherexperiment. Vor der Gelierung verhält sich das System wie eine viskose Flüssigkeit, d.h. die in das System eingebrachte Energie wird überwiegend dissipiert ($G'' > G'$). Nach der Gelierung beobachtet man das Verhalten eines elastischen Festkörpers, d.h. die eingebrachte Energie wird vorwiegend im System gespeichert ($G' > G''$). Deshalb liegt es nahe, den Punkt, an dem Verlust- und Speicheranteil gleich groß sind ($G' = G''$), zur Bestimmung des Gelpunktes zu verwenden. Winter [46] hat gezeigt, dass diese Definition des Gelpunktes chemisch vernetzender Systeme nur für Stufenreaktionen im stöchiometrischen Verhältnis gilt. Er schlägt stattdessen eine allgemeinere Methode vor, die darauf basiert, dass der $\tan \delta$ am Gelpunkt frequenzunabhängig wird [47][48][49]. Es gilt:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right). \quad (2.38)$$

Real- und Verlustanteil des komplexen Schubmoduls G^* als Funktion der Messfrequenz folgen am Gelpunkt einem Potenzgesetz mit kritischem Exponenten n :

$$G' \propto G'' \propto \omega^n. \quad (2.39)$$

Der Exponent n lässt sich sowohl über Gleichung (2.38), also aus dem Wert von $\tan \delta$ am Gelpunkt, als auch nach Gleichung (2.39), nämlich aus den Steigungen von G' und G'' als Funktion der Messfrequenz bestimmen. Der theoretische Wert von n liegt bei 0,5 für die Verzeigungstheorie und bei 0,67 für die Perkolationstheorie [50].

Man erkennt aus Gleichung (2.38), dass die Bestimmung des Gelpunktes als Kreuzungspunkt von G' und G'' nur dann identische Resultate liefert, wenn n gleich 0,5 ist.

2.3.5 Mechanische Eigenschaften

2.3.5.1 Relaxation und Kriechen

Die in einem Duromer während der Vernetzung oder auch während des Abkühlens oder Aufheizens entstehenden Spannungen hängen entscheidend von der Größe der mechanischen Moduln zum jeweiligen Zeitpunkt ab. Außerdem muss zur korrekten Beschreibung der Spannungsentstehung in viskoelastischen Systemen die Art und Weise, wie mechanische Spannungen relaxieren können, bekannt sein.

Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Polymeren bedient man sich des Konzeptes der linearen Viskoelastizität. Ausgangspunkt hierfür ist das Boltzmann Superpositionsprinzip [10]

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (2.40)$$

Dies bedeutet, dass sich die Schubspannung σ eines Systems als lineare Überlagerung von Deformationsänderungen $\dot{\gamma}(t')$, die zu Zeiten t' stattgefunden haben, ergibt. *Abbildung 2.5a* zeigt die Relaxationsfunktion $G(t-t')$ als Antwort auf eine stufenartige Dehnung des Systems.

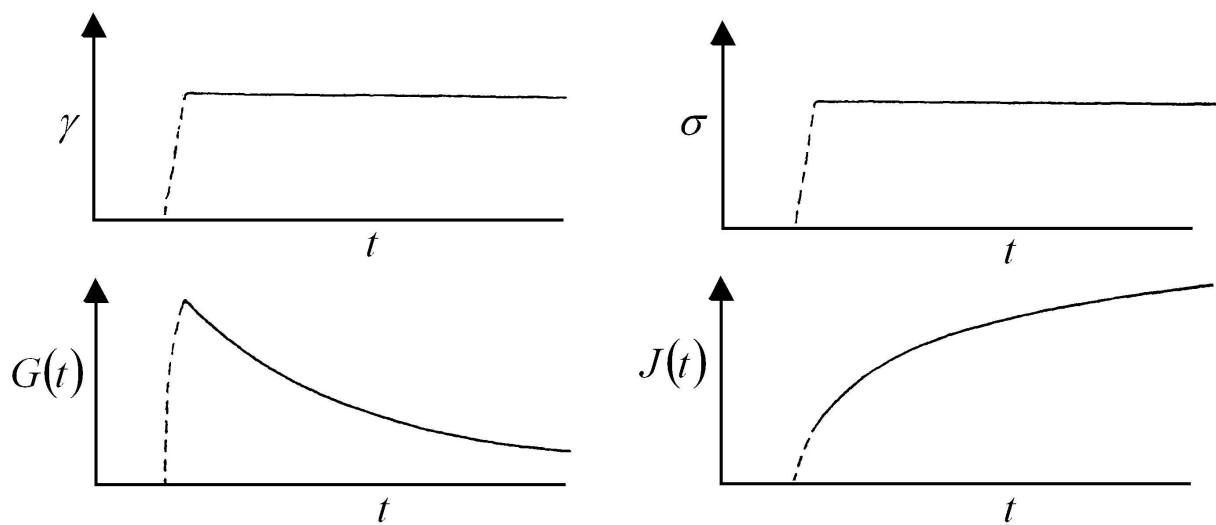


Abbildung 2.5 a) Relaxationsfunktion und b) Kriechfunktion als Antwort auf eine stufenartige Dehnung bzw. Spannung

Die Umkehrung von Gleichung 2.40 ergibt

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \dot{\sigma}(t') dt'. \quad (2.41)$$

Abbildung 2.5b zeigt die Kriechfunktion $J(t-t')$ des Systems als Antwort auf eine stufenartige Spannung.

2.3.5.2 Zeit- und Frequenzabhängigkeit des Moduls

Neben solchen Kriech- oder Relaxationsexperimenten, bei denen das System einer stufenartigen Spannung oder Dehnung unterworfen wird, lassen sich auch Experimente mit einer periodischen Störung des Systems durchführen. Für eine solche Störung $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ folgt aus Gleichung 2.40

$$\sigma(t) = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (2.42)$$

Die Antwort des Systems auf eine periodische Störung besteht also aus zwei Anteilen. Einer ist in Phase mit der Anregung, einer ist um $\pi/2$ außer Phase. Gleichung 2.42 lässt sich auch als einzelne harmonische Schwingung beschreiben, die gegenüber der Anregung um einen Phasenwinkel δ verschoben ist:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (2.43)$$

Für die beiden Anteile G' und G'' gilt dann:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{und} \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (2.44)$$

Für das Verhältnis von G'' und G' ergibt sich

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta. \quad (2.45)$$

Die beiden Anteile lassen sich zu einem komplexen Schubmodul G^* zusammenfassen. Für ihn gilt

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.46)$$

Dabei wird G' häufig als Speicheranteil und G'' als Verlustanteil bezeichnet, da sie ein Maß für die im System gespeicherte bzw. dissipierte Energie sind. Die komplexe Komplianz ist definiert als

$$J^* = \frac{1}{G^*} = J' - iJ'' \quad (2.47)$$

und die komplexe Viskosität als

$$\eta^* = \sigma^* / \dot{\gamma}^* . \quad (2.48)$$

Der Zusammenhang zwischen Zeit- und Frequenzabhängigkeit des Moduls lässt sich allgemein beschreiben durch

$$\frac{G^*(\omega) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = \int_0^\infty \frac{d\Phi(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt . \quad (2.49)$$

$$\Phi(t) = \frac{G(t) - G_\infty^t}{G_0^t - G_\infty^t} \quad (2.50)$$

ist eine verallgemeinerte Relaxationsfunktion, die von 1 bei $t = 0$ auf 0 für $t \rightarrow \infty$ abfällt, G_0 und G_∞ sind die Grenzwerte des Moduls für $\omega = 0$ und $\omega \rightarrow \infty$. G_0^t und G_∞^t sind die Grenzwerte für $t = 0$ und $t \rightarrow \infty$. Gleichung 2.49 macht von zwei Bedingungen gebrauch: zum einen von der Gültigkeit des Superpositionsprinzips [10], zum anderen vom Kausalitätsprinzip

$$\Phi(t) = 0 \text{ für } t < 0 . \quad (2.51)$$

Der Realteil und der Imaginärteil des Moduls lassen sich dann schreiben als

$$\frac{G'(\omega) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = \int_0^\infty \frac{d\Phi(t)}{dt} \cos \omega t dt \quad (2.52)$$

und

$$\frac{G''(\omega)}{G_0 - G_\infty} = \int_0^\infty \frac{d\Phi(t)}{dt} \sin \omega t \, dt. \quad (2.53)$$

Geht man weiterhin davon aus, dass $\Phi(t)$ nicht explizit zeitabhängig ist, so ergibt sich für Gleichungen 2.52 und 2.53 durch partielle Integration

$$\frac{G'(\omega) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin \omega t \, dt - 1 \quad (2.54)$$

und

$$\frac{G''(\omega)}{G_\infty - G_0} = \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos \omega t \, dt. \quad (2.55)$$

Gleichungen 2.54 und 2.55 lassen sich invertieren:

$$\Phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G_0 - G'(\omega)}{G_0 - G_\infty} \sin \omega t \frac{d\omega}{\omega}, \quad (2.56)$$

$$\Phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G''(\omega)}{G_\infty - G_0} \cos \omega t \frac{d\omega}{\omega}. \quad (2.57)$$

$G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ sind nicht unabhängig, sondern durch die Kramers-Kronig-Relationen [51]

$$G'(\omega_0) = G_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \cdot G''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.58)$$

und

$$G''(\omega_0) = -\frac{2}{\pi} \omega_0 \int_0^\infty \frac{G'(\omega) - G_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.59)$$

miteinander verknüpft. Diese sind eine direkte Folge des Kausalitätsprinzips in Gleichung 2.51.

Den einfachsten Fall einer Relaxation stellt ein einzelner Relaxator mit einer Relaxationszeit τ dar:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.60)$$

Dies entspricht einer Serienschaltung von Feder und Dämpfer (Maxwell-Glied) und ist das mechanische Analogon zum Debye-Prozess der Dielektrik.

Nach Gleichung 2.49 erhält man für den komplexen frequenzabhängigen Modul

$$\frac{G^*(\omega) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = -\frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.61)$$

Für den Real- und Imaginärteil in Gleichung 2.61 ergeben sich

$$\frac{G'(\omega) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = -\frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.62)$$

und

$$\frac{G''(\omega)}{G_\infty - G_0} = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.63)$$

$G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ nach den Gleichung 2.62 und 2.63 sind in *Abbildung 2.6* über dem Logarithmus der Kreisfrequenz ω aufgetragen. Der Realteil zeigt einen stufenartigen Anstieg, während der Imaginärteil ein Maximum bei

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau} \quad (2.64)$$

zeigt. In dieser logarithmischen Darstellung ist $G''(\omega)$ symmetrisch um ω_{\max} und besitzt eine Halbwertsbreite von 1,2 Dekaden.

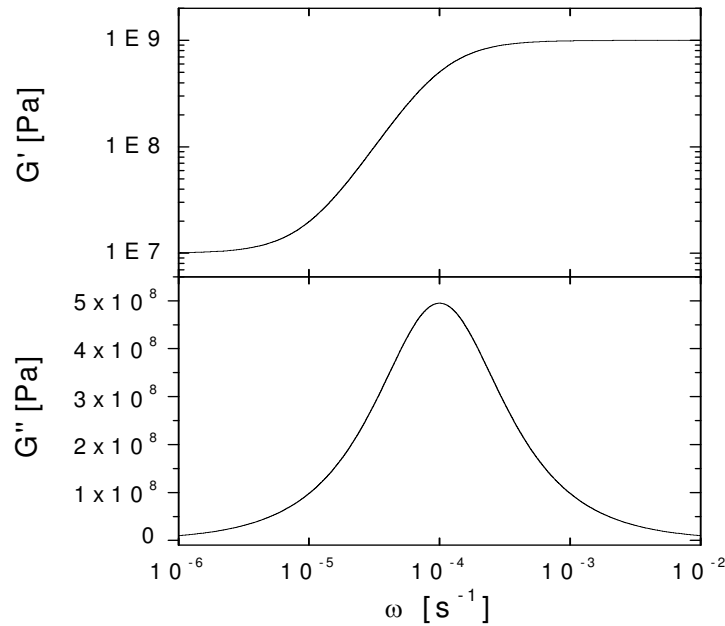


Abbildung 2.6: Real- und Imaginärteil nach Gleichung 2.62 und 2.63 ($G_0 = 10^7 \text{ Pa}$, $G_\infty = 10^9 \text{ Pa}$, $\tau = 10^4 \text{ s}$)

In realen Systemen folgen Relaxationsvorgänge selten den Debye-Gleichungen. In der Regel sind eine Vielzahl von Relaxatoren unterschiedlicher Relaxationszeiten, die miteinander wechselwirken, beteiligt. Für den Relaxationsprozess beim Übergang eines Polymeren vom Glaszustand in den gummielastischen Zustand (α - oder Hauptrelaxation) wird häufig die empirische Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW) [52][53] verwandt:

$$\Phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \right] \quad (2.65)$$

Dabei ist τ_{KWW} eine effektive Relaxationszeit und $0 < \beta \leq 1$ beschreibt die Breite der Relaxationszeitverteilung. Für den Fall $\beta = 1$ geht diese Funktion in die Debye Funktion über, für $\beta < 1$ ist die Verteilung der Relaxationszeiten verbreitert. Zur Beschreibung frequenzabhängiger Messungen bedient man sich in diesem Fall häufig empirischer Funktionen wie der Havri-

liak-Negami-Funktion (HN-Funktion) [54][55][56], die ursprünglich zur Beschreibung dielektrischer Relaxation verwandt wurde:

$$\frac{G^*(\omega) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = \frac{1}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha\right]^\gamma}. \quad (2.66)$$

Für $\alpha = \gamma = 1$ ergibt sich die Debye-Funktion, für $\gamma = 1$ und $0 < \alpha < 1$ erhält man die Cole-Funktion [57] und für $\alpha = 1$ und $0 < \gamma < 1$ ergibt sich die Cole-Davidson-Funktion [58].

Die hier gemachten Betrachtungen für den komplexen Schubmodul $G^*(\omega)$ gelten formal auch für die Nachgiebigkeit $J^*(\omega)$. Jedoch können sich die Relaxationszeiten für Modul und Nachgiebigkeit stark voneinander unterscheiden. Dies lässt sich ausgehend von der Gleichung 2.61 illustrieren. Löst man Gleichung 2.61 nach $G^*(\omega)$ auf, so erhält man

$$G^*(\omega) = G_\infty - \frac{\Delta G}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.67)$$

$\Delta G = G_\infty - G_0$ wird als Relaxationsstärke bezeichnet. Die Nachgiebigkeit ergibt sich aus Gleichung 2.47:

$$\begin{aligned} J^*(\omega) &= \frac{1}{G^*(\omega)} = \frac{1 + i\omega\tau}{G_\infty(1 + i\omega\tau) - \Delta G} \\ &= \frac{1}{G_\infty} \frac{G_\infty + i\omega\tau G_\infty - \Delta G + \Delta G}{G_\infty + i\omega\tau G_\infty - \Delta G} \\ &= \frac{1}{G_\infty} + \frac{\Delta G}{G_\infty G_0} \frac{1}{1 + i\omega\tau \frac{G_\infty}{G_0}} \end{aligned} \quad (2.68)$$

Mit $J_\infty = \frac{1}{G_\infty}$, $J_0 = \frac{1}{G_0}$ und $\Delta J = J_0 - J_\infty$ erhält man

$$J^*(\omega) = J_\infty + \frac{\Delta J}{1 + i\omega\tau \frac{G_\infty}{G_0}}. \quad (2.69)$$

Gleichung 2.69 beschreibt wie die Ausgangsgleichung 2.67 einen Debye-Prozess, jedoch beträgt die Relaxationszeit für die Nachgiebigkeit $J^*(\omega)$

$$\hat{\tau} = \tau \frac{G_{\infty}}{G_0}. \quad (2.70)$$

D.h. der Unterschied zwischen den Relaxationszeiten für Modul- und Nachgiebigkeitsexperimente hängt vom Verhältnis $\frac{G_{\infty}}{G_0}$ ab. Für die Relaxation am Glasübergang unterscheiden sich G_{∞} und G_0 um bis zu vier Größenordnungen und die charakteristischen Zeiten τ und $\hat{\tau}$ sind dementsprechend drastisch unterschiedlich.

Die in diesem Abschnitt gemachten Betrachtungen für den Schubmodul G gelten in analoger Weise für den Elastizitätsmodul E . Allgemein lassen sich isotrope und homogene Körper wie amorphe Duomere durch zwei unabhängige Modulwerte beschreiben. Wählt man beispielsweise Schub- und Elastizitätsmodul, so sind diese über die Poissonzahl ν miteinander verknüpft

$$E = 2(1 + \nu)G. \quad (2.71)$$

Häufig werden zur Beschreibung die Lamé'schen Konstanten λ und μ verwandt. Für Schub- und Elastizitätsmodul gelten dann

$$G = \mu \text{ und } E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}. \quad (2.72)$$

Da dynamisch-mechanische Methoden in der Regel nur einen schmalen Frequenzbereich abdecken (4-5 Frequenzdekaden) misst man häufig die Temperaturabhängigkeit des Moduls in

dem zugängigen Frequenzbereich und bedient sich dann der Zeit-Temperatur-Superposition. Dieses Vorgehen wird im Folgenden erläutert.

2.3.5.3 Temperaturabhängigkeit des Moduls

Der typische Verlauf von G' , G'' aus einem dynamisch-mechanischen Experiment für ein Epoxidharz als Funktion der Temperatur ist in *Abbildung 2.7* gezeigt. Das Material befindet sich bei niedrigen Temperaturen zunächst im Glaszustand. Die kooperative Beweglichkeit der Ketten ist eingefroren und das Duomer verhält sich wie ein elastischer Festkörper, d.h. elastische Deformationen sind nur durch eine Änderung der Atomabstände realisierbar. Aufgrund der schwächeren Bindungskräfte zwischen den Ketten ist der Wert des elastischen Moduls jedoch geringer als für konventionelle Festkörper. Bei höheren Temperaturen weicht dieser glasartige Zustand allmählich auf. In diesem Bereich liegt die Glasübergangstemperatur. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur verhält sich das Duomer dann gummielastisch. Gummi- oder Entropieelastizität beruht auf der Tendenz einer gestreckten Kette, sich zusammenzuziehen, da der verknäulte Zustand entropisch günstiger ist als der gestreckte. Im Gegensatz zu Thermoplasten sind Duomere aufgrund ihrer Vernetzung nicht schmelzbar und zeigen deshalb auch kein viskoses Fließen. Der Verlustanteil und der Phasenwinkel besitzen im Glaszustand und im gummielastischen Zustand niedrige Werte und durchlaufen im Bereich des Glasübergangs ein Maximum, d.h. in diesem Bereich sind die Dämpfung und die vom System dissipierte Energie maximal.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit ist ebenfalls mit Hilfe von Gleichung 2.49 möglich. Jedoch muss nun der Einfluss der Temperatur in der Relaxationsfunktion berücksichtigt werden:

$$\frac{G^*(\omega, T) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = \int_0^\infty \frac{d\Phi(t, T)}{dt} e^{-i\omega t} dt. \quad (2.73)$$

Dies geschieht, indem die Relaxationszeit τ eine Funktion der Temperatur T wird. Für die KWW-Funktion in Gleichung 2.65 bedeutet dies:

$$\Phi(t, T) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}(T)} \right)^\beta \right]. \quad (2.74)$$

Für die HN-Funktion (Gleichung 2.66) ergibt sich

$$\frac{G^*(\omega, T) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = - \frac{1}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN}(T))^\alpha \right]^\gamma}. \quad (2.75)$$

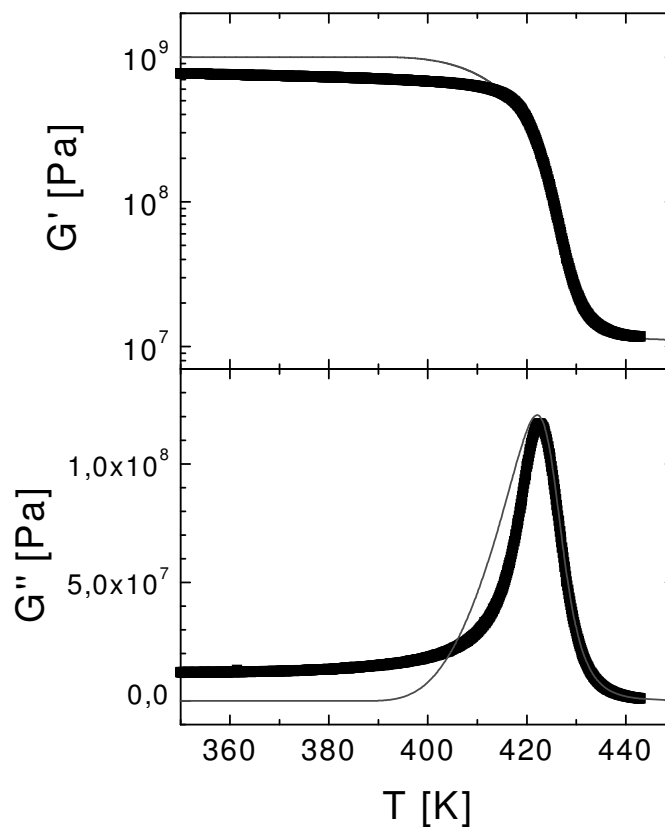


Abbildung 2.7: Verlauf von Speicheranteil G' und Verlustanteil G'' für ein Epoxidharz (DGEBA:HHPA:2,4-EMI) als Funktion der Temperatur bei einer Messfrequenz von $\nu = 1\text{Hz}$; zum Vergleich ist eine nach Gleichung 2.75 und 2.76 berechnete Modellkurve eingezeichnet.

Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit bei der α -Relaxation von amorphen Glasbildnern hat sich die Vogel-Fulcher-Gleichung [59] [60][61]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \frac{B}{T - T_{VF}} \quad (2.76)$$

als adäquat erwiesen. τ_0 , B und T_{VF} sind materialabhängige Konstanten. Die Vogeltemperatur T_{VF} liegt häufig 30-50 K unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G . In *Abbildung 2.7* ist neben den experimentellen Daten eine Modellkurve nach Gleichung 2.75 und 2.76 zu sehen. Die verwandten Parameter sind dabei $\omega = 2\pi \text{ s}^{-1}$, $\tau_0 = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, $B = 1300$, $T_{VF} = 375 \text{ K}$, $G_\infty = 10^9 \text{ Pa}$, $G_0 = 1,1 \cdot 10^7 \text{ Pa}$, $\alpha = 0,78$ und $\gamma = 0,15$.

Bestimmt man nun die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls nicht nur bei einer Frequenz, sondern misst für unterschiedliche Temperaturen im experimentell verfügbaren Frequenz- oder Zeitbereich, so lässt sich mittels des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips eine so genannte Masterkurve erstellen. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

2.3.5.4 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Da man bei mechanischen Messungen auf wenige Frequenzdekaden beschränkt ist, nutzt man häufig das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Dieses besagt, dass für viskoelastische Systeme Zeit und Temperatur äquivalente Größen sind. Dadurch lässt sich eine isotherme Kurve konstruieren, die eine breitere Frequenz- bzw. Zeitskala überstreicht. Dazu verschiebt man Messdaten bei verschiedenen Temperaturen so auf der Frequenz- oder Zeitachse, dass eine zusammengesetzte Kurve entsteht. Dabei muss zunächst die sich ändernde Dichte berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem man für die bei der jeweiligen Temperatur T gemessene Modulkurve einen reduzierten Modul berechnet:

$$G_{red}(\omega) = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} G(\omega). \quad (2.77)$$

Diese reduzierten Kurven werden nun bezüglich der Referenztemperatur T_0 so verschoben, dass eine so genannte Masterkurve entsteht. Die Verschiebung erfolgt um den Betrag

$$\log a_T = \log \frac{\omega}{\omega_0} . \quad (2.78)$$

a_T wird als Verschiebungsfaktor bezeichnet. *Abbildung 2.8* zeigt die Konstruktion einer solchen Masterkurve für den Elastizitätsmodul (aus [62]).

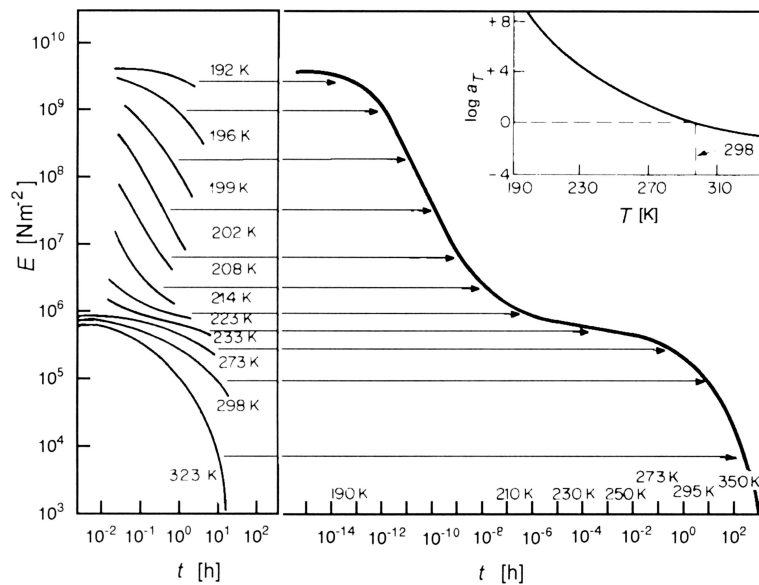


Abbildung 2.8: Beispiel für eine Masterkurve, die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Kurvenstücke werden zu einer zusammenhängenden Kurve verschoben (entnommen aus [62]).

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors für amorphe Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur wird häufig die Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung) [63] benutzt:

$$\log a_T = \frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} . \quad (2.79)$$

c_1 und c_2 sind materialspezifische Parameter. Gleichung 2.79 ist dabei identisch mit der VF-Gleichung 2.76 wenn man als Referenztemperatur die Glasübergangstemperatur wählt ($T_0 = T_G$) und für die Konstanten

$$c_1 = \log e \frac{B}{T_0 - T_{VF}} \text{ und } c_2 = T_0 - T_{VF} \quad (2.80)$$

annimmt.

2.3.5.5 Reaktionszeitabhängigkeit des Moduls

Während der chemischen Reaktion eines Epoxidharzes kommt zur Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Moduls noch die Abhängigkeit von der chemischen Reaktion selbst hinzu. Das Material geht dabei von der niederviskosen Flüssigkeit der Monomermischung zu einem hochvernetzten Duomer über. *Abbildung 2.9* zeigt den Speicher- und Verlustanteil des komplexen Schubmoduls G^* für ein Epoxidharz als Funktion der Reaktionszeit t_R . Die Daten wurden mittels Ultraschallspektroskopie bestimmt, da diese Methode im Gegensatz zur dynamisch-mechanischen Analyse in der Lage ist, den gesamten für die Härtung relevanten Modulbereich zu erfassen. Die Messfrequenz beträgt $\nu = 5\text{MHz}$ und die isotherme Härtungstemperatur ist $T_R = 80^\circ\text{C}$. Zu Beginn der Reaktion ($t_R < 100\text{min}$) ist das Epoxidharz zunächst flüssig und transversale Ultraschallwellen können nicht in die Probe eindringen. Der Modulwert ist demzufolge $G' = 0$. Bei etwa $t_R = 100\text{min}$ beginnt G' zu steigen, das System zeigt jetzt das Verhalten eines Festkörpers. In diesem Bereich findet die Gelation statt. Der Anstieg von G' ist bekleidet von einem Anstieg des Verlustanteils G'' . Bei etwa $t_R = 180\text{min}$ durchläuft G'' ein Maximum und fällt danach wieder ab. In diesem Bereich findet (bei dieser Härtungstemperatur und dieser Messfrequenz) die Verglasung des Systems statt. Der Speicheranteil G' steigt weiter an auf einen typischen Wert für glasartig eingefrorene Systeme ($G' \approx 1,8\text{GPa}$).

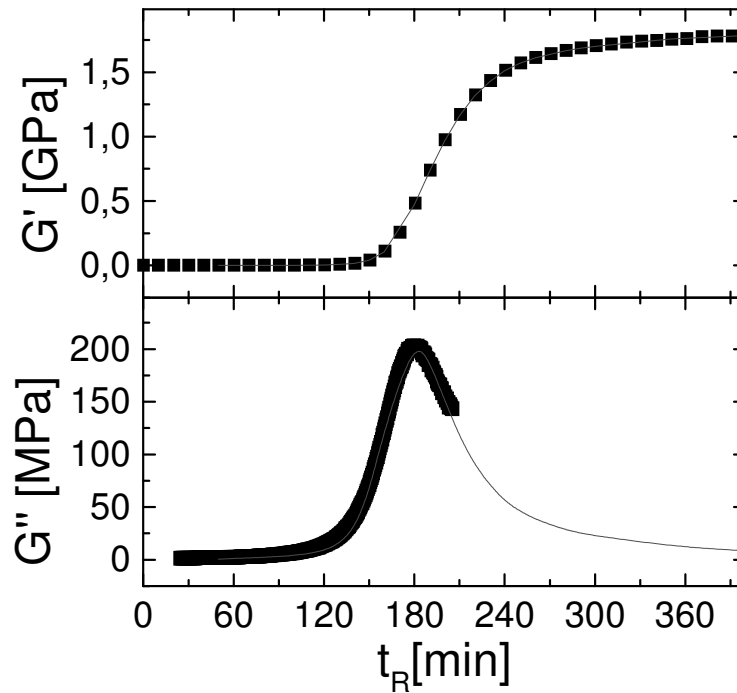


Abbildung 2.9: Verlauf von Speicher- und Verlustanteil aus einer Ultraschallmessung für ein Epoxidharz (DGEBA:HHPA:2,4-EMI) als Funktion der Reaktionszeit bei einer Messfrequenz von $\nu = 5\text{MHz}$

Zur Beschreibung des Verlaufs des komplexen Schubmoduls während der chemischen Reaktion nach Gleichung 2.49 muss jetzt zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit auch die Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_R berücksichtigt werden [64]. Es ergibt sich

$$\frac{G^*(\omega, T_R, t_R) - G_\infty(t_R)}{G_\infty(t_R) - G_0(t_R)} = \int_0^\infty \frac{d\Phi(t, t_R, T_R)}{dt} e^{-i\omega t} dt. \quad (2.81)$$

Die Relaxationsfunktion ist jetzt also auch eine Funktion der Reaktionszeit. Außerdem sind die Grenzwerte $G_0(t_R)$ und $G_\infty(t_R)$ im Allgemeinen ebenfalls eine Funktion der Reaktionszeit. Die Temperatur des Systems ist durch die Reaktionstemperatur T_R gegeben.

Für Gleichung 2.65 erhält man

$$\Phi(t, T_R, t_R) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}(t_R, T_R)} \right)^{\beta(t_R)} \right]. \quad (2.82)$$

Während der Reaktion ändert sich also sowohl die Relaxationszeit $\tau_{KWW}(t_R, T)$ als auch der Breitenparameter $\beta(t_R)$ der KWW-Funktion. Für Gleichung 2.66 ergibt sich entsprechend

$$\frac{G^*(\omega, T_R, t_R) - G_\infty(t_R)}{G_\infty(t_R) - G_0(t_R)} = - \frac{1}{\left[1 + (i\omega\tau(t_R, T_R))^{\alpha(t_R)} \right]^{\gamma(t_R)}} \quad (2.83)$$

Zur Beschreibung der Reaktionsabhängigkeit der Relaxationszeit kann wieder die VF-Gleichung 2.76 verwandt werden. Die Reaktionsabhängigkeit wird dann dadurch berücksichtigt, dass die Vogeltemperatur $T_{VF}(t_R)$ nicht mehr konstant sondern eine Funktion der Reaktionszeit ist:

$$\tau(t_R, T_R) = \tau_0 \exp \frac{B}{T_R - T_{VF}(t_R)} \quad (2.84)$$

Nach Gleichung 2.80 gilt für die Vogeltemperatur $T_{VF}(t_R) = T_G(t_R) - c_2$. Dies bedeutet, dass sich die Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeit durch das Berücksichtigen der Reaktionszeitabhängigkeit der Glasübergangstemperatur beschreiben lässt.

In *Abbildung 2.9* ist neben dem gemessenen Verlauf von $G'(t_R)$ und $G''(t_R)$ die Berechnung nach Gleichung 2.83 gezeigt. Dabei wurde angenommen, dass sich $G_0(t_R)$ und $G_\infty(t_R)$ nicht während der Reaktion ändern und dass $\alpha(t_R)$ und $\gamma(t_R)$ ebenfalls konstant sind. Die verwendeten Parameter sind $\omega = 2\pi \cdot 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $G_\infty = 1,8 \cdot 10^9 \text{ Pa}$, $G_0 = 0$, $\alpha = 0,78$ und $\gamma = 0,15$. Die Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeit wurde für diese Modellrechnung direkt experimentell bestimmt.

Die typische Hauptrelaxation bei der Verglasung von Polymeren zeigt sich nicht nur im mechanischen Verhalten sondern in analoger Weise auch in anderen Größen wie der komplexen Wärmekapazität c_p^* oder der komplexen dielektrischen Funktion ε^* . Zur Analyse des Relaxationszeitverhaltens von härtenden Duromeren eignet sich besonders die Messung der komplexen dielektrischen Funktion ε^* , da mit dieser Methode ein breiter Frequenzbereich (mHz bis MHz) zugänglich ist. Aus diesem Grund soll das Relaxationsverhalten von Duromeren während der Reaktion im folgenden Abschnitt anhand der dielektrischen Funktion eingehender diskutiert werden.

2.3.6 Dielektrische Funktion

2.3.6.1 Dielektrische Funktion im Zeit- und Frequenzbereich

Legt man ein konstantes Elektrisches Feld \vec{E} an eine nicht leitende Probe an, so kommt es zu einer Verschiebung von Ladungen. Der Zusammenhang zwischen Polarisation \vec{P} und angelegtem elektrischen Feld \vec{E} ist

$$\vec{P} = e_0(\varepsilon - 1)\vec{E}. \quad (2.85)$$

$e_0 = 8,854 \text{ pF/m}$ ist die elektrische Feldkonstante und ε ist die Dielektrizitätskonstante der Probe. Äquivalent lässt sich die dielektrische Verschiebung \vec{D} definieren:

$$\vec{D} = e_0\vec{E} + \vec{P} = e_0\varepsilon\vec{E}. \quad (2.86)$$

Legt man also zur Zeit Null ein konstantes elektrisches Feld

$$\vec{E}(t) = \begin{cases} \vec{E}_0 & \text{für } t \geq 0 \\ 0 & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad (2.87)$$

an, so lässt sich der Zusammenhang zwischen Polarisation und angelegtem elektrischen Feld mit Hilfe einer zeitabhängigen dielektrischen Funktion beschreiben:

$$\vec{P}(t) = e_0(\varepsilon(t) - 1)\vec{E}_0. \quad (2.88)$$

Legt man statt eines konstanten elektrischen Feldes ein harmonisches elektrisches Wechsel-feld

$$\vec{E}^* = \vec{E}_0 \exp[i\omega t] \quad (2.89)$$

an, so folgt die dielektrische Verschiebung dem angelegten Wechselfeld im Allgemeinen phasenverzögert:

$$\vec{D}^* = \vec{D}_0 \exp[i(\omega t - \delta)]. \quad (2.90)$$

Gleichungen 2.85 und 2.86 gelten weiterhin, wenn man die dielektrischen Konstante durch die komplexe dielektrische Funktion

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.91)$$

ersetzt. Dabei stellt die dielektrische Funktion eine Nachgiebigkeit dar. Analog zu Gleichung 2.47 lässt sich auch hier ein Modul einführen:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \quad (2.92)$$

Der Zusammenhang zwischen Frequenz- und Zeitbereich lässt sich analog zu Gleichung 2.49 schreiben:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{d\varphi(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt \quad (2.93)$$

Dabei ist

$$\varphi(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty^t}{\varepsilon_0^t - \varepsilon_\infty^t} \quad (2.94)$$

eine verallgemeinerte Relaxationsfunktion, die von 1 bei $t = 0$ auf 0 für $t \rightarrow \infty$ abfällt, ε_0 und ε_∞ sind die Grenzwerte der dielektrischen Funktion für $\omega = 0$ und $\omega \rightarrow \infty$. ε_0^t und ε_∞^t sind die Grenzwerte für $t = 0$ und $t \rightarrow \infty$. Für Real- und Imaginärteil von $\varepsilon^*(\omega)$ erhält man

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{d\varphi(t)}{dt} \cos \omega t dt \quad (2.95)$$

und

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{d\varphi(t)}{dt} \sin \omega t \, dt. \quad (2.96)$$

Die Kramers-Kronig-Relationen lauten

$$\varepsilon'(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \cdot \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.97)$$

und

$$\varepsilon''(\omega_0) = -\frac{2}{\pi} \omega_0 \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega. \quad (2.98)$$

Den einfachsten Fall einer Relaxation stellt die Debye-Relaxation dar (vgl. Kap. 2.3.5). Sie beschreibt im Falle der dielektrischen Funktion elektrische Dipole mit vernachlässigbarer Trägheit, welche in ein viskoses Medium eingebettet sind. Die Dipole orientieren sich unabhängig voneinander in einem elektrischen Feld, wobei die rücktreibende Kraft durch die thermische Bewegung und durch Stöße mit der Umgebung verursacht ist.

Für die Relaxationsfunktion $\varphi(t)$ ergibt sich im Debye-Modell eine Exponentialfunktion:

$$\varphi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.99)$$

τ ist dabei die Relaxationszeit. Nach Gleichung 2.93 erhält man für die frequenzabhängige komplexe dielektrische Funktion

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (2.100)$$

Für den Real- und den Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ ergeben sich

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{und} \quad \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.101)$$

ε_0 bzw. ε_∞ bezeichnen die Permittivität ε' für kleine bzw. für große Frequenzen.

Abbildung 2.10 zeigt ε' und ε'' (nach Gleichung 2.101) exemplarisch über dem Logarithmus der Kreisfrequenz ω .

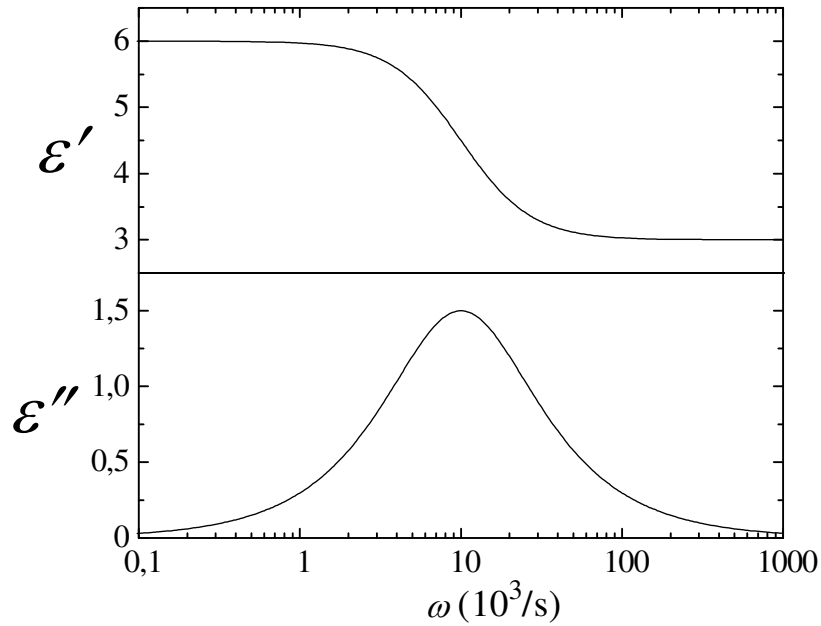


Abbildung 2.10: Dispersions- und Absorptionskurve für das Debye-Modell ($\varepsilon_0 = 6$, $\varepsilon_\infty = 3$, $\tau = 10^{-4}$ s).

Man erkennt eine charakteristische Stufe in ε' , die von einem Maximum in ε'' begleitet wird. Für kleine Frequenzen ist die Kreisfrequenz ω sehr viel kleiner als die inverse charakteristische Relaxationszeit τ des Systems ($\omega\tau \ll 1$). Die Dipole können dem angelegten Feld verzögerungsfrei folgen und ε' besitzt einen entsprechend hohen Wert. Liegt die Frequenz im Bereich der inversen Relaxationszeit ($\omega\tau \approx 1$), so kommt es zu einem stufenförmigen Abfall von ε' und einem Maximum in ε'' . D.h. die Dipolorientierung erfolgt hier phasenverzögert gegenüber dem angelegten Wechselfeld. Für hohe Frequenzen ($\omega\tau \gg 1$) können die Dipole dem angelegten Feld nicht mehr folgen, was sich in einem niedrigeren Wert für ε' niederschlägt.

Die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit ist analog zu der der mechanischen Relaxation in Kapitel 2.3.5.3, d.h. bei konstanter Messfrequenz ω wird nun die Relaxationszeit $\tau(T)$ eine Funktion der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit lässt sich durch die VF-Gleichung (2.76) beschreiben. Im Folgenden soll nun der Verlauf der dielektrischen Funktion während der isothermen Härtung betrachtet werden. Dabei bleibt zwar die Temperatur konstant, die charakteristische Relaxationszeit ändert sich jedoch aufgrund der chemischen Reaktion.

2.3.6.2 Dielektrische Funktion während der isothermen Härtung

Abbildung 2.11 zeigt den Verlauf der dielektrischen Funktion während der Härtung eines Epoxidharzes ($T_R = 80^\circ\text{C}$) als Funktion der Reaktionszeit bei einer konstanten Messfrequenz von $\nu = 116 \text{ kHz}$. Zu Beginn der Reaktion ($t_R < 80 \text{ min}$) ist ε' konstant während ε'' zeitabhängig ist. Diese Zeitabhängigkeit wird durch freie Ladungsträger verursacht, die zu einer Gleichstromleitfähigkeit σ_{GS} führen. Dieser Beitrag nimmt jedoch mit fortschreitender Reaktion ab, da sich die Beweglichkeit der freien Ladungsträger durch das Ansteigen der Viskosität verringert. Zur Beschreibung dieses Abfalls wurden von Johari zwei Funktionen vorgeschlagen [65][66]. Eine beschreibt ein Potenzgesetz

$$\sigma_{GS} = \sigma_0 [(t_{Gel} - t_R)/t_{Gel}]^p, \quad (2.102)$$

für das die Gleichstromleitfähigkeit zum Zeitpunkt der Gelation t_{Gel} verschwindet. σ_0 ist der Wert der Gleichstromleitfähigkeit für $t_R \rightarrow 0$ und p ein kritischer Exponent. Die andere Funktion ist eine Exponentialfunktion

$$\sigma_{GS} = A \exp[B/(t_R - t_0)], \quad (2.103)$$

die zum Zeitpunkt $t_R = t_0$ eine Singularität aufweist. A , B und t_0 sind empirische Konstanten. Für das in dieser Arbeit untersuchte Epoxidsystem ist der Einfluss der Gleichstromleitfähigkeit so groß, dass das sich in ε'' anschließende Maximum nahezu vollständig maskiert ist. Eine Anpassung des Leitfähigkeitsanteils nach Gleichung 2.102 oder 2.103 ist deshalb nicht möglich. Da jedoch nach den Kramers-Kronig-Relationen (Gleichung 2.97 und 2.98) ε' und

ε'' nicht unabhängig voneinander sind, ist eine Auswertung von ε' , welches durch die Gleichstromleitfähigkeit nicht beeinflusst wird, möglich.

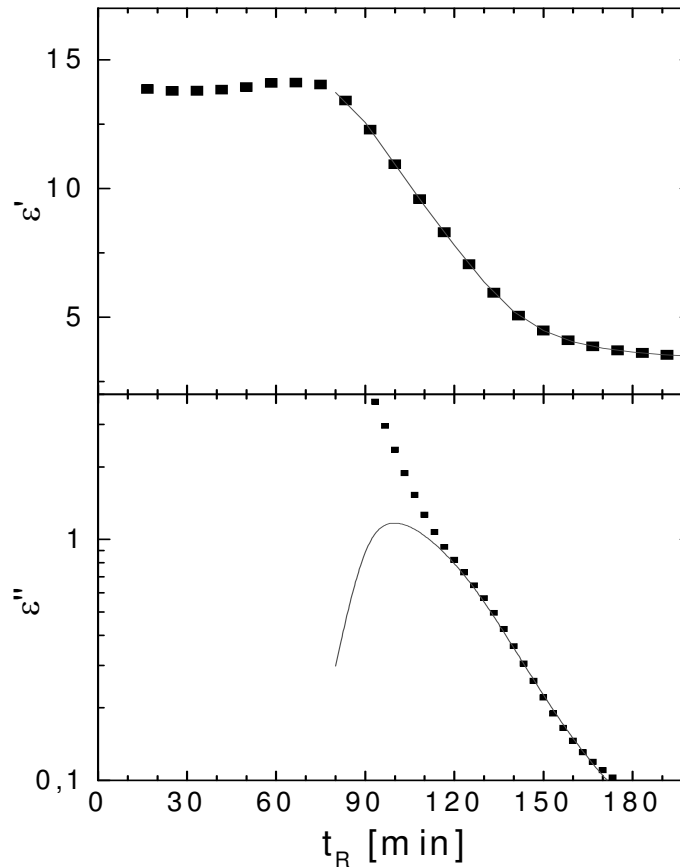


Abbildung 2.11: Verlauf von ε' und ε'' aus einer dielektrischen Messung für ein Epoxidharz (DGEBA:HHPA:2,4-EMI) als Funktion der Reaktionszeit bei einer Messfrequenz von $\nu = 116 \text{ kHz}$ und einer Reaktionstemperatur von $T_R = 80^\circ\text{C}$

Der Verlauf von ε' ist dem eines chemisch stabilen Materials bei sich ändernder Messfrequenz oder Temperatur ähnlich. Zu Beginn der Reaktion ist die charakteristische Relaxationszeit kleiner als die inverse Kreisfrequenz ($\omega\tau \ll 1$). Die Dipole können dem angelegten Wechselfeld daher ohne Verzögerung folgen, so dass ε' einen hohen Wert annimmt. Die charakteristische Relaxationszeit τ der permanenten elektrischen Dipole nimmt im Verlauf der Reaktion durch die steigende Viskosität zu. Bei $\omega\tau \approx 1$ fällt ε' stufenförmig ab. Das in ε'' zu erwartende Maximum ist wie bereits erwähnt durch die Gleichstromleitfähigkeit überdeckt und hier nur als Schulter in den Messdaten erkennbar. Gegen Ende der Reaktion ist τ viel

größer als die inverse Kreisfrequenz ($\omega\tau \gg 1$) und die Dipole können dem angelegten Feld nicht mehr folgen. ε' zeigt einen entsprechend niedrigeren Wert.

Eine Beschreibung des Verlaufes der dielektrischen Funktion während der chemischen Reaktion ist mit Gleichung 2.83 möglich [67][68]. Diese lautet für die dielektrische Funktion:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T_R, t_R) - \varepsilon_\infty(t_R)}{\varepsilon_0(t_R) - \varepsilon_\infty(t_R)} = \frac{1}{\left[1 + (i\omega\tau(t_R, T_R))^{\alpha(t_R)}\right]^{\gamma(t_R)}}. \quad (2.104)$$

Zur Beschreibung der Reaktionsabhängigkeit der Relaxationszeit kann wieder die VF-Gleichung 2.84 verwandt werden. In *Abbildung 2.11* ist neben dem gemessenen Verlauf von $\varepsilon'(t_R)$ und $\varepsilon''(t_R)$ die Berechnung nach Gleichung 2.104 gezeigt. Dabei wurde angenommen, dass sich $\varepsilon_0(t_R)$ und $\varepsilon_\infty(t_R)$ nicht während der Reaktion ändern und dass $\alpha(t_R)$ und $\gamma(t_R)$ ebenfalls konstant sind. Die verwendeten Parameter sind $\omega = 2\pi \cdot 116 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $\varepsilon_\infty = 3,2$, $\varepsilon_0 = 13,9$, $\alpha = 0,78$ und $\gamma = 0,15$. Die Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeit wurde für diese Modellrechnung direkt experimentell bestimmt.

2.3.7 Komplexe Wärmekapazität

2.3.7.1 Komplexe Wärmekapazität im Zeit- und Frequenzbereich

Zur Änderung der Temperatur T einer Probe mit der Masse m um ΔT muss eine Energiemenge

$$\Delta Q = c m \Delta T \quad (2.105)$$

zugeführt werden. Die Proportionalitätskonstante zwischen ΔQ und ΔT stellt die spezifische Wärmekapazität c dar. In differentieller Form erhält man

$$dQ = c m dT. \quad (2.106)$$

Führt man statt des statischen Experimentes ein dynamisches Experiment mit einer harmonischen Temperaturmodulierung

$$T^*(t) = T_0 + \hat{T} \exp[i\omega t] \quad (2.107)$$

durch, so ergibt sich für den Wärmestrom ϕ in komplexer Darstellung

$$\phi^*(t) = \frac{dQ^*(t)}{dt} = \hat{\phi} \exp[i(\omega t - \delta)]. \quad (2.108)$$

D.h. der Wärmestrom folgt der Störung aufgrund der thermischen Trägheit der angeregten Freiheitsgrade mit einer Phasenverschiebung δ . Dieses Verhalten ist analog zum mechanischen und dielektrischen Verhalten. Deshalb lässt sich auch die Wärmekapazität als komplexe Größe darstellen und Gleichung 2.106 in komplexer Form schreiben:

$$dQ^* = c^* m dT^*. \quad (2.109)$$

$c^* = c' - ic''$ ist die komplexe spezifische Wärmekapazität. Sie beschreibt sowohl das Amplitudenverhältnis als auch die Phasenverschiebung zwischen dQ^* und dT^* .

Ebenso wie mechanische und dielektrische Experimente lassen sich auch kalorimetrische Untersuchungen im Frequenz- und im Zeitbereich durchführen. Für das Zeitexperiment bestimmt man die Wärmekapazität $c(t)$ als Antwort auf einen Temperatursprung. Diese zeitabhängige Wärmekapazität $c(t)$ beschreibt die Annäherung des Systems an den neuen Gleichgewichtswert. Da es sich bei der komplexen Wärmekapazität wie bei der komplexen dielektrischen Funktion um eine Nachgiebigkeit handelt, ist die Betrachtung der zeit- und Frequenzabhängigkeit identisch mit der im vorhergehenden Kapitel. Man erhält

$$\frac{c^*(\omega) - c_\infty}{c_0 - c_\infty} = \int_0^\infty \frac{d\varphi(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt \quad (2.110)$$

mit

$$\varphi(t) = \frac{c(t) - c_\infty^t}{c_0^t - c_\infty^t} \quad (2.111)$$

Nachfolgend soll deshalb exemplarisch nur der Verlauf der Wärmekapazität während der isothermen Härtung diskutiert werden.

2.3.7.1 Wärmekapazität während der isothermen Härtung

Während der isothermen Reaktion ist die zeitliche Entwicklung der Wärmekapazität durch die freiwerdende Reaktionswärme überlagert. Im Gegensatz zur konventionellen DSC erlaubt die TMDSC eine Trennung dieses Wärmesignals von dem Signal das auf die Energieänderung des Systems aufgrund struktureller Relaxationen von Freiheitsgraden zurückzuführen ist. *Abbildung 2.12* zeigt den Verlauf von c' und c'' der komplexen Wärmekapazität während der Härtung eines Epoxidharzes ($T_R = 80^\circ\text{C}$) als Funktion der Reaktionszeit bei einer konstanten Messfrequenz von $\nu = 21\text{mHz}$.

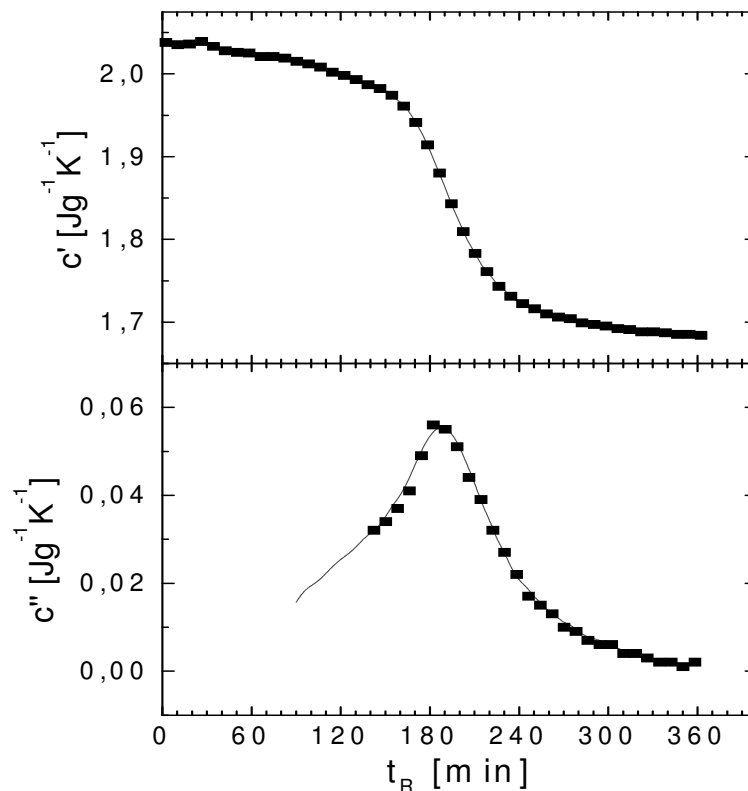


Abbildung 2.12: Verlauf von c' und c'' einer temperaturmodulierten DSC Messung für ein Epoxidharz (DGEBA:HHPA:2,4-EMI) als Funktion der Reaktionszeit bei einer Messfrequenz von $\nu = 21\text{mHz}$ und einer Reaktionstemperatur von $T_R = 80^\circ\text{C}$

Der Abfall von c' zu Beginn der Reaktion ist vermutlich verursacht durch das Verdampfen eines geringen Teils des Härters. Idealerweise sollte c' hier konstant sein. In [69] wird für ein

aminisch härtendes System über ein Ansteigen von c' berichtet, das auf zusätzliche Freiheitsgrade durch die Entstehung von Netzwerkfragmenten zurückgeführt wird. Der stufenförmige Abfall in c' wird durch eine Abnahme der Freiheitsgrade des Systems aufgrund der Strukturänderung von einer Flüssigkeit zu einem glasartig eingefrorenen Festkörper verursacht. Wie bei dielektrischer und mechanischer Relaxation ist diese Stufe im Realteil wieder von einem Maximum im Imaginärteil begleitet.

Eine Beschreibung des Verlaufes der Wärmekapazität während der chemischen Reaktion ist wie für den mechanischen und dielektrischen Fall mit Gleichung 2.83 möglich. Man erhält für die Wärmekapazität:

$$\frac{c^*(\omega, T_R, t_R) - c_\infty(t_R)}{c_0(t_R) - c_\infty(t_R)} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau(t_R, T_R))^{\alpha(t_R)}]^{\gamma(t_R)}}. \quad (2.112)$$

Zur Beschreibung der Reaktionsabhängigkeit der Relaxationszeit kann wieder die VF-Gleichung 2.84 verwandt werden. In *Abbildung 2.12* ist neben dem gemessenen Verlauf von $c'(t_R)$ und $c''(t_R)$ die Berechnung nach Gleichung 2.112 gezeigt. Dabei wurde angenommen, dass sich $c_0(t_R)$ und $c_\infty(t_R)$ nicht während der Reaktion ändern und dass $\alpha(t_R)$ und $\gamma(t_R)$ ebenfalls konstant sind. Die verwendeten Parameter sind $\omega = 2\pi \cdot 21 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $c_\infty = 1,68$, $\varepsilon_0 = 2,04$, $\alpha = 0,32$ und $\gamma = 0,73$. Die Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeit wurde für diese Modellrechnung direkt experimentell bestimmt.

2.3.8 Thermische Längenänderung

Betrachtet man rein isotherme Härtungsvorgänge, so spielt der thermische Ausdehnungskoeffizient keine Rolle für die Entstehung von mechanischen Spannungen während der Reaktion. Da Härtungsvorgänge in der Praxis jedoch nicht isotherm sind und in der Regel mehrere Härtungsstufen bei unterschiedlichen Temperaturen beinhalten, ist die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten als Funktion des Umsatzes oder der Reaktionszeit notwendig. Außerdem wird die Probe nach Beendigung des Härtungsvorganges von der Endtemperatur der Härtung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dies bedeutet, dass auch die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen ist.

Um den Volumenausdehnungskoeffizienten γ bestimmen zu können, benötigt man für mindestens zwei verschiedene Temperaturen das Volumen einer Probe. Unter der Voraussetzung, dass der Ausdehnungskoeffizient in diesem Temperaturbereich konstant ist, hängt die Länge L eines Körpers mit der Temperatur T in guter Näherung linear zusammen:

$$L = L_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad (2.113)$$

α ist der lineare Ausdehnungskoeffizient und L_0 die Ausgangslänge. Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur ergibt sich daraus, dass jede lineare Abmessung des Körpers sich gemäß Gleichung 2.113 ändert. Ein Würfel der Kantenlänge l hat bei der Temperatur T das Volumen $V(T)$:

$$V(T) = (l(T))^3 = l_0^3 \cdot (1 + \alpha \cdot T)^3 \approx l_0^3 \cdot (1 + 3\alpha \cdot T) \quad (2.114)$$

Die quadratischen und höheren Terme können gegen $3\alpha T$ vernachlässigt werden, weil $\alpha T \ll 1$ ist. Der Volumenausdehnungskoeffizient γ ist also

$$\gamma = 3 \cdot \alpha \quad (2.115)$$

Wie in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, muss dabei beachtet werden, dass sich der Ausdehnungskoeffizient für chemisch stabile Materialien am Glasübergang ändert. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass sich der Ausdehnungskoeffizient während der Reaktion vom Ausgangswert der Monomermischung hin zum Endwert des duromeren Festkörpers mit dem Umsatz ändert. Es bietet sich hier eine einfache Beschreibung der Werte mit dem Umsatz unter Berücksichtigung der Verglasung an:

$$\gamma(p) = \gamma_{\text{Monomer}}(1 - p) + \gamma_{\text{Polymer}} p \quad (2.116)$$

Dabei ist $\gamma_{\text{Polymer}} = \gamma_{\text{Polymer}, T > T_g}$ für Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur ($T > T_g$) und $\gamma_{\text{Polymer}} = \gamma_{\text{Polymer}, T < T_g}$ für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur ($T \leq T_g$).

Es muss hier erwähnt werden, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient ebenso wie die in den vorhergehenden Kapitel diskutierten Größen (Schubmodul, dielektrische Funktion und Wärmekapazität) im Allgemeinen eine zeit- und frequenzabhängige Größe ist. D.h. er lässt sich ebenso als komplexe Größe darstellen und zeigt ein analoges Verhalten am Glasübergang. In [70] werden Messungen des komplexen Ausdehnungskoeffizienten am Glasübergang für ein chemisch stabiles Material gezeigt. Messungen des komplexen Ausdehnungskoeffizienten während der Reaktion von Polymeren lassen sich in der Literatur nicht finden. Deshalb wird zur Berechnung der Spannungen in härtenden Duromeren in dieser Arbeit die vereinfachte Annahme nach Gleichung 2.116 gemacht.

3. Stoffauswahl und Synthese

3.1 Stoffauswahl

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein Epoxidharzsystem mit Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA, *Abbildung 3.1*) als Harzkomponente ausgewählt, das mit einem säureanhydridischen Härter und einem Imidazolbeschleuniger umgesetzt wird. Es handelt sich dabei um ein kommerziell erhältliches System, dass industrielle Anwendung findet. Im Gegensatz zu Aminsysteemen ist es nicht toxisch. Für optische Untersuchungen ist dieses System auf Grund seiner Transparenz hervorragend geeignet.

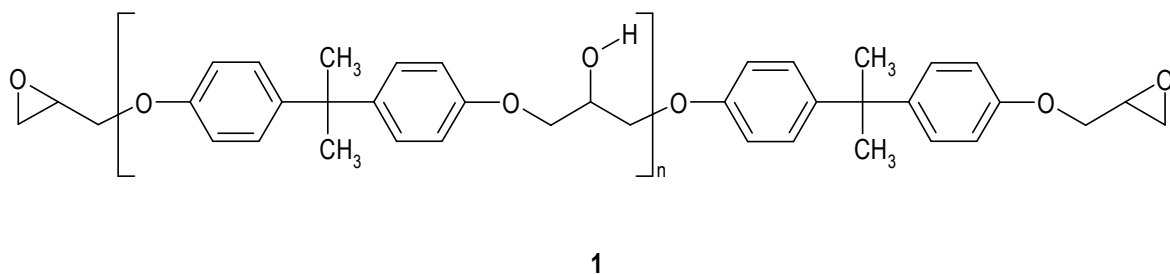


Abbildung 3.1: Strukturformel der Harzkomponente Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA)

Die Harzkomponente besitzt eine durchschnittliche Länge der Repetiereinheit von $\bar{n} = 0,02$. Das Molekulargewicht beträgt folglich $M_w = 348 \text{ g/mol}$. Das hier verwandte DGEBA (Araldite MY 790-1) wurde von Vantico Ltd zur Verfügung gestellt und wird in dieser Form auch für eine Vielzahl industrieller Produkte verwendet.

Als Härterkomponente wird Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA, *Abbildung 3.2a*) verwendet. Das Molekulargewicht des HHPA beträgt $M_w = 154 \text{ g/mol}$. Es handelt sich dabei ebenfalls um ein Industrieprodukt (HT 907 von Vantico Ltd). *Abbildung 3.2b* zeigt die Strukturformel des Beschleunigers 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (2,4-EMI).

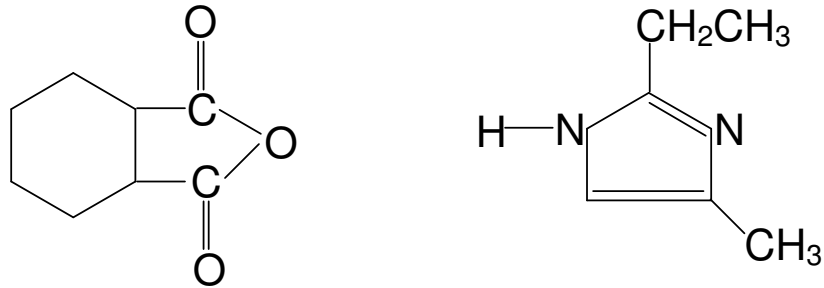


Abbildung 3.2: a) Strukturformel des Härters Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) und b) des Beschleunigers 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (2,4-EMI)

Als zweite Harzkomponente wird in einigen der untersuchten Systemen Polypropylenglykol-Diglycidylether (DGEPPG) mit einem Molekulargewicht von $M_w = 380 \text{ g/mol}$ eingesetzt (Abbildung 3.3).

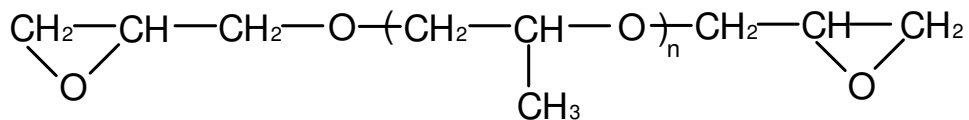


Abbildung 3.3: Strukturformel der Harzkomponente Polypropylenglykol-Diglycidylether (DGEPPG)

Diese Harzkomponente besitzt wie das DGEBA zwei Epoxidgruppen, aber ein wesentlich flexibleres Rückgrat. Der Einsatz dieser Komponente dient daher der inneren Weichmachung der Epoxidharznetzwerke, d.h. der Absenkung von T_g der ausreagierten Harzmischung. Durch verschiedene Mischungsverhältnisse von DGEBA zu DGEPPG kann die Glasüber-

gangstemperatur T_G des Endproduktes über einen breiten Temperaturbereich (etwa von 30°C bis 145°C) variiert werden.

3.2 Probenpräparation

Das molare Verhältnis von Epoxid- zu Anhydridgruppen beträgt 1,06:1. Die Konzentration des Beschleunigers 2,4-EMI beträgt 1,2 Gew.% bezogen auf die Härterkomponente HHPA. Das bedeutet für das System DGEBA:HHPA:2,4-EMI ergibt sich eine Zusammensetzung von 120g:100g:1,2g. Für das System DGEPPG:HHPA:2,4-EMI erhält man 131g:100g:1,2g.

Systeme, die beide Harzkomponenten enthalten, sind so zusammengesetzt, dass die Gesamtzahl an Epoxidgruppen in der Mischung konstant bleibt. D.h. in einem System mit 30 EEW % DGEPPG stammen 30% der Epoxidgruppen von dem DGEPPG und 70% von dem DGEBA. Zur Probenherstellung wurden die Komponenten in einer Aluminiumschale bei 60°C für circa 2 min gründlich gerührt. Danach wurden die Proben bei der isothermen Härtungstemperatur gehärtet (z.B. 24h bei 80°C) und anschließend für 1h bei 160°C nachgehärtet. Für die Messungen während der Härtung wurde direkt die Ausgangsmischung verwendet.

3.3 Variation des Modellsystems

Bei diesem Modellsystem bietet es sich an, die folgenden vier Parameter zu variieren:

- isotherme Härtungstemperatur
- Verhältnis Harzkomponente zu Härterkomponente
- Anteil des Beschleunigers und
- Verhältnis der beiden Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG.

In diesem Abschnitt sollen diese Variationsmöglichkeiten diskutiert werden. Dazu werden die kalorimetrisch bzw. dynamisch-mechanisch bestimmten Glasübergangstemperaturen herangezogen. Alle Messungen wurden an Proben durchgeführt, die zunächst isotherm gehärtet und dann nachgehärtet wurden.

Abbildung 3.4 zeigt kalorimetrisch bestimmte Glasübergangstemperaturen für das System DGEBA:HHPA:2,4-EMI (120g:100g:1,2g). Dabei wurden isotherme Härtungstemperaturen

zwischen 70°C und 130°C untersucht. Die Proben wurden anschließend bei 160°C nachgehärtet. Es fällt auf, dass alle Systeme ähnliche Glasübergangstemperaturen zwischen 140°C und 145°C besitzen. Jedoch haben die Proben, die bei niedrigeren Temperaturen (70°C - 90°C) gehärtet wurden, ein etwas höheres T_G als die Proben, die bei höheren Temperaturen gehärtet wurden. Dies deutet darauf hin, dass durch den unkontrollierten Verlauf der Reaktion bei höheren Temperaturen (in folge der Exothermie) Fehlstellen im Netzwerk entstehen, die zu einer niedrigeren Glasübergangstemperatur führen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Variation des Beschleunigeranteils. In *Abbildung 3.5* sind dynamisch-mechanisch bestimmt Glasübergangstemperaturen für Proben des Systems DGEBA:HPA:2,4-EMI (120g:100g:x g) mit unterschiedlichem Beschleunigeranteil gezeigt. Auch hier liegen alle Glasübergangstemperaturen zwischen 140°C und 145°C.

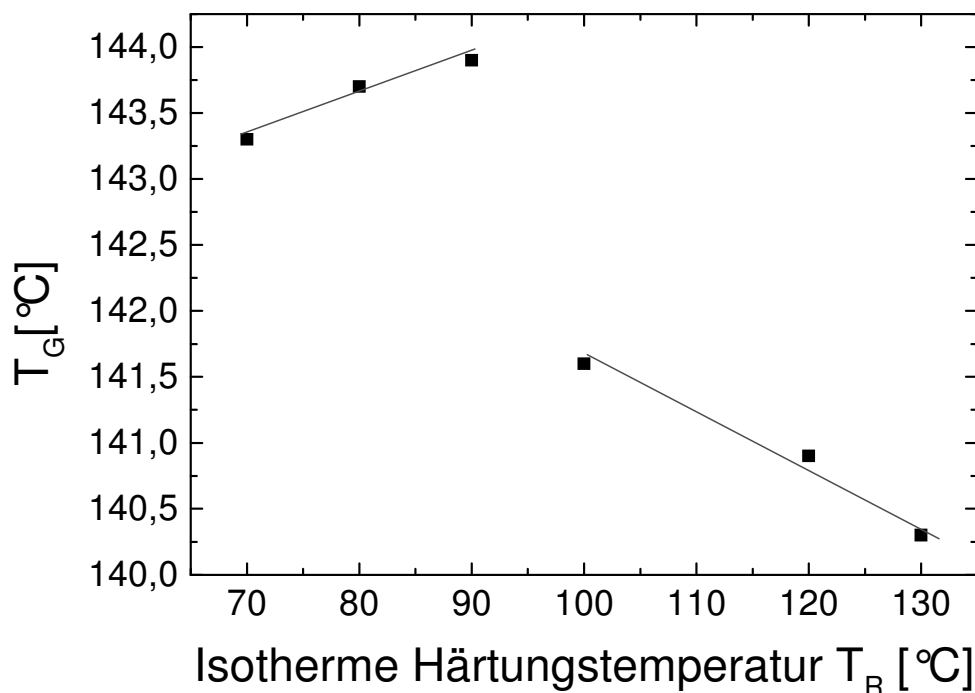


Abbildung 3.4: Einfluss der isothermen Härtungstemperatur auf die Glasübergangstemperatur für nachgehärtete Proben des Systems DGEBA/HPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g)

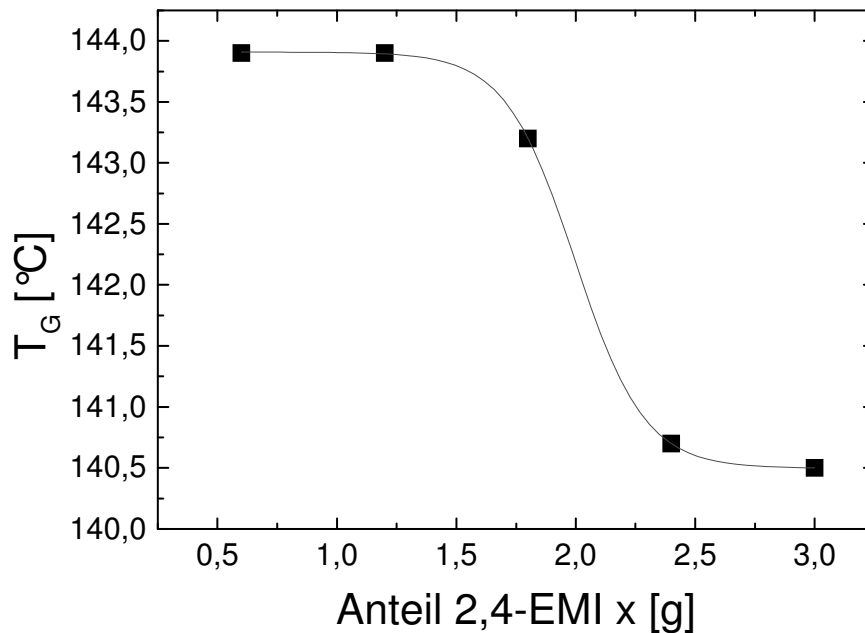


Abbildung 3.5: Einfluss der Beschleunigerkonzentration auf die Glasübergangstemperatur für nachgehärtete Proben des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:x g)

Die Proben mit höherem Beschleunigeranteil weisen jedoch ein geringfügig niedrigeres T_g auf, als die mit niedrigerem Beschleunigeranteil. Da dieser Effekt in der selben Größenordnung liegt wie die Änderung von T_g mit der isothermen Härtungstemperatur, und da die Erhöhung der Beschleunigerkonzentration die Kinetik ähnlich beeinflusst wie die Erhöhung der isothermen Härtungstemperatur, lässt sich diese Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Beschleunigerkonzentration ebenfalls mit der imperfekteren Netzwerkstruktur der Netzwerke mit hohem Beschleunigeranteil erklären.

In *Abbildung 3.6* sind die Glasübergangstemperaturen für Proben des Systems DGEBA:HHPA:2,4-EMI (x g:100 g:1,2g) mit unterschiedlichem Anteil der Harzkomponente gezeigt. Es zeigt sich, dass die höchste Glasübergangstemperatur erreicht wird, wenn Harz- und Härterkomponente im stöchiometrischen Verhältnis (120g:100g) vorliegen. Systeme mit Harzunterschuss beinhalten nach Abschluss der Reaktion noch Anteile von unreaktiertem Här-

ter. In Systemen mit einem Überschuss der Harzkomponente kommt es zur Homopolymerisation der Harzkomponente mit sich selbst. Beides führt zu einer niedrigeren Glasübergangstemperatur der nachgehärteten Systeme. Dies wurde ausführlich von Holst [24] untersucht.

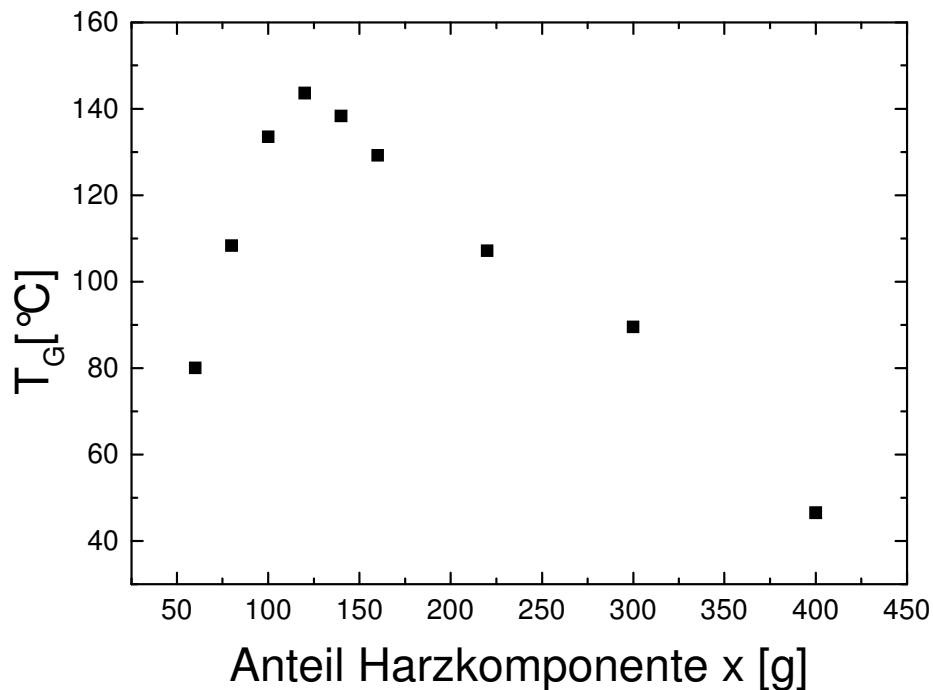


Abbildung 3.6: Einfluss des Verhältnisses Harz zu Härter auf die Glasübergangstemperatur für nachgehärtete Proben des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI (xg:100g:1,2g)

In *Abbildung 3.7* sind die Glasübergangstemperaturen für nachgehärtete Proben gezeigt, in denen die beiden Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG im Gemisch vorliegen. Es zeigt sich, dass die Glasübergangstemperatur dabei von etwa 140°C für das ausschließlich mit DGEBA hergestellte System bis auf etwa 30°C für das System, das ausschließlich mit DGEPPG hergestellt wurde, abfällt. Dies bedeutet: durch die Zugabe von DGEPPG lässt sich eine innere Weichmachung des Epoxidsystems erzielen. T_G fällt dabei nahezu linear mit dem Anteil der weicheren Harzkomponente DGEPPG ab. Da in dieser Arbeit vorwiegend die Entwicklung physikalischer Größen während der isothermen Reaktion betrachtet wird, bietet dieses System die Möglichkeit, bei konstanter Reaktionstemperatur (z.B. 80°C) durch chemi-

sche Variation (nämlich des Verhältnisses der beiden Harzkomponenten DGEBA und HHPA) gezielt zu beeinflussen, ob das jeweilige System verglast (z.B. 0 EEW %) oder nicht (Anteil DGEPPG größer 30 EEW %). Die nahezu lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (und die optische Transparenz der Proben) deuten außerdem darauf hin, dass keine makroskopische Phasenseparation vorliegt.

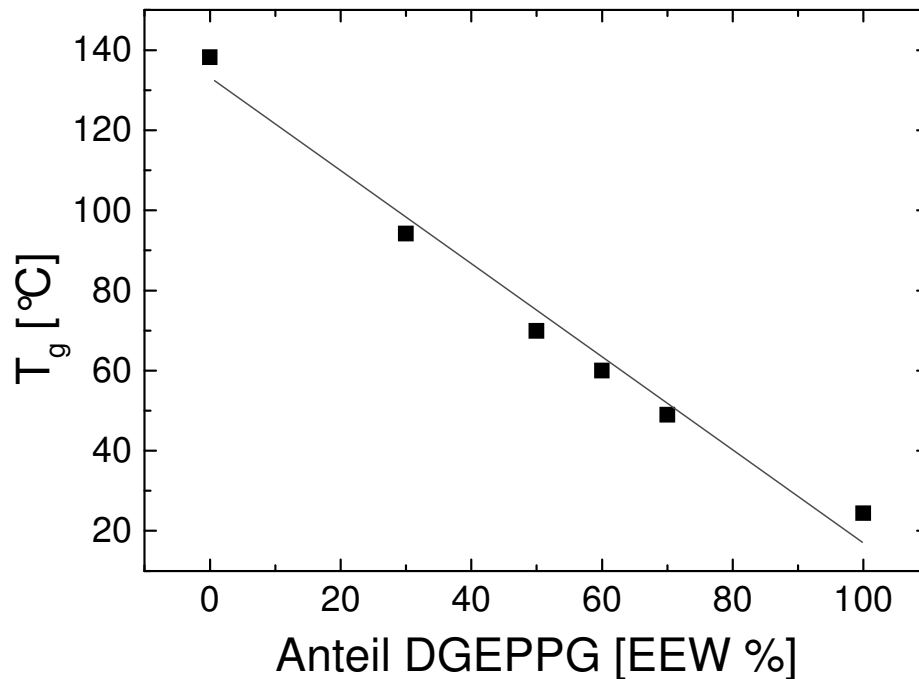


Abbildung 3.7: Einfluss des Verhältnisses der Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG auf die Glasübergangstemperatur für nachgehärtete Proben des Systems DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI

Betrachtet man jedoch die Halbwertsbreite von $\tan \delta$ aus der dynamisch-mechanischen Messung des Schubmoduls in *Abbildung 3.8*, so zeigt sich eine Verbreiterung des Temperaturintervalls des Glasübergangs für das DGEBA/DGEPPG System gegenüber den reinen Systemen DGEBA und DGEPPG. Da alle Proben optisch transparent sind und nur eine Glasübergangstemperatur besitzen, deutet dies auf eine nanoskalige Heterogenität in den DGEBA/DGEPPG Netzwerken hin. Ursachen für diese Heterogenität können Mikrophasenseparation oder durch

die chemische Reaktion bedingte lokale Unterschiede der Netzwerkichte sein [71]. Ausführlicher sind diese Netzwerkinhomogenitäten in [72] diskutiert.

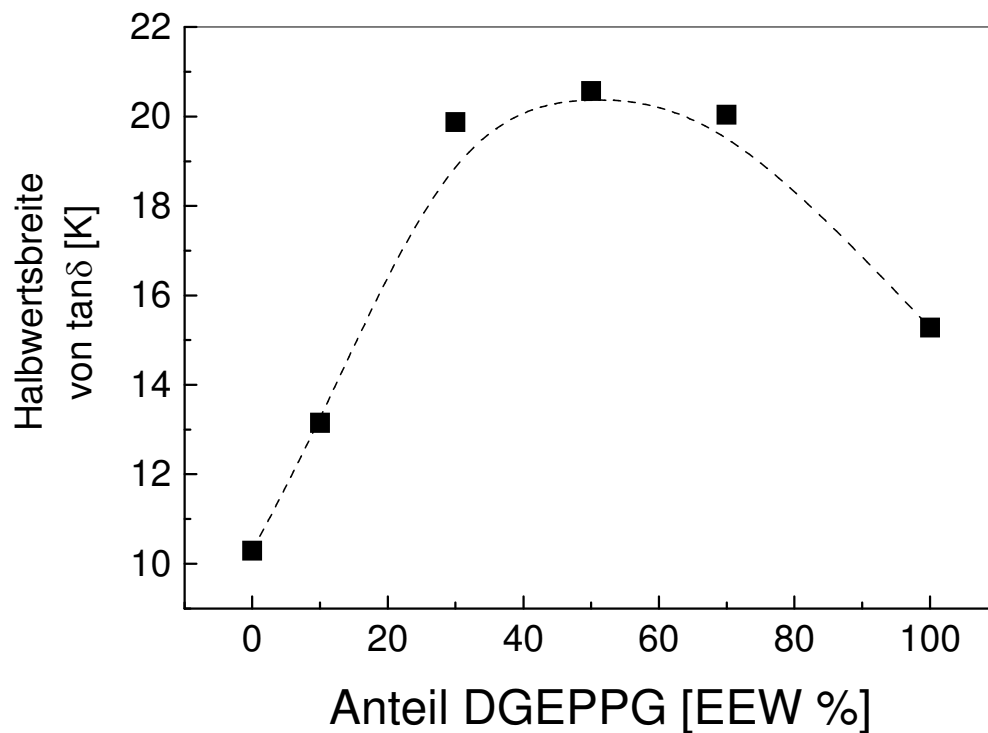


Abbildung 3.8: Einfluss des Verhältnisses der Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG auf die Halbwertsbreite von $\tan \delta$ für nachgehärtete Proben des Systems DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI

4. Messmethoden

4.1 Mechanische Untersuchungen

Die dynamisch-mechanischen Messungen wurden mit einem ARES (Advanced Rheometric Expansion System) DMTA der Firma Rheometric Scientific (jetzt TA Instruments) durchgeführt. Es wurden Proben mit rechteckiger Geometrie verwendet. Die Probenmaße betrugen 40 mm x 10 mm x 3 mm. Die Proben wurden in einer Aluminiumform im Ofen für 18 Stunden bei der jeweiligen Härtungstemperatur gehärtet und dann bei 160 °C für eine Stunde nachgehärtet. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde bei einer Frequenz von 1 Hz im Temperaturbereich zwischen 20°C und 200°C gemessen. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug 1°C/min.

Kriechexperimente wurden an diesen Proben für Temperaturen zwischen 100°C und 160°C mit einer Ausgangsdehnung von 2% durchgeführt.

Die Viskosität wurde mit demselben Gerät mit einer Platte-Platte Geometrie gemessen. Dabei wurde mit einer Frequenz von 20 rad/s und einer Dehnung von 25% gemessen. Der Plattenabstand betrug 0,5 mm.

4.2 Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrischen Untersuchungen wurden mit einer Impedanz-Messbrücke (Solartron SI 1260) im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 1 MHz durchgeführt. Für die Messungen während der Aushärtung der Polymernetzwerke wurden Miniaturkondensatoren (Trimmer) verwendet, die in die Reaktionsmischungen eingetaucht wurden. Die isothermen Reaktionen wurden in einem Kupferheizblock durchgeführt ($\Delta T = \pm 0,5$ C).

4.3 Kalorimetrie

Die kalorimetrischen Untersuchungen wurden mit einem DSC (Perkin Elmer DSC 7) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstem-

peratur an ausgehärteten Proben wurden in einem Temperaturbereich zwischen $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei Heiz- und Kühlraten von 20 K/min durchgeführt. Dabei wurde eine Probenmenge von ungefähr 10 mg in ein Aluminiumpfännchen eingewogen.

Zur Bestimmung von Umsatz und Glasübergangstemperatur wurden mehrere Aluminiumpfännchen mit identischen Ausgangsmischungen befüllt. Die jeweilige Mischung wurde dann für eine bestimmte Zeit isotherm gehärtet und die Reaktion durch rasches Abkühlen der Probe (mind. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb der aktuellen Glasübergangstemperatur) zum Stillstand gebracht. Anschließend wurde zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Restwärme die Probe mit 20 K/min auf $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität und ihrer Änderung während der Reaktion wurden außerdem Messungen mit temperaturmodulierter DSC (TMDSC) [73] durchgeführt (DSC7 mit entsprechender Zusatzsoftware). Dabei wurde die Temperaturmodulierung mit einer Frequenz von 21 mHz und einer Amplitude von $0,5\text{ K}$ durchgeführt.

4.4 Ultraschallspektroskopie

Zur Messung von Schubmodul und Longitudinalwellenmodul während der Aushärtung wurde ein Verfahren verwendet, dass am Deutschen Kunststoff-Institut entwickelt wurde [74][75]. *Abbildung 4.1* zeigt schematisch den Messaufbau dieses Ultraschallreflexionsverfahrens zur simultanen Bestimmung des Schubmoduls und des Longitudinalwellenmoduls. Die Messzelle besteht aus einem zylindrischen Glaskörper, an dessen Unterseite ein piezoelektrischer Wandler angebracht ist. Dieser Wandler wird mittels eines vom Funktionsgenerator emittierten hochfrequenten elektrischen Pulses zu Dicken- und/oder Scherschwingungen angeregt (piezoelektrischer Effekt), die nun in Form von transversalen oder longitudinalen Ultraschallwellen bis zur Oberseite des Glaskörpers propagieren und in die dort aufgebrachte Probe transmittieren bzw. von derselben reflektiert werden. Die reflektierte Welle, im Vergleich zur einlaufenden Welle aufgrund der Wechselwirkung mit der Probe gedämpft und phasenverschoben, läuft nun zurück und regt denselben Quarzkristall erneut zu Schwingungen an, wodurch sich ein elektrischer Impuls messen lässt. Das so erhaltene Ausgangssignal wird in Relation zum Eingangssignal gesetzt, um den Reflexionskoeffizienten zu bestimmen, aus dem sich dann mittelbar der Schub- oder Longitudinalwellenmodul der Probe ergibt.

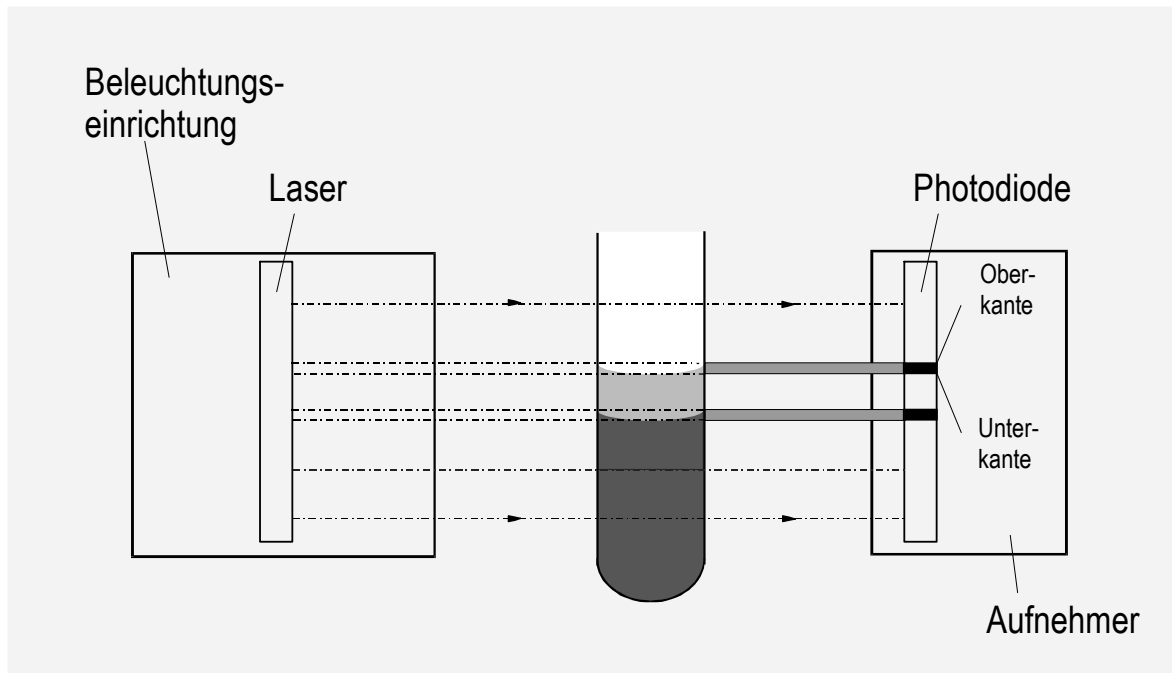


Abbildung 4.2: Schema des Messaufbaus zur Messung der zeitaufgelösten Schwindung (entnommen aus [24])

Mittels eines rotierenden Spiegels und eines Linsensystems wird ein Laserstrahl parallel über die Probe geführt. Der die Probe überstreichende Laserstrahl wird an den Grenzflächen Probe-Silikonöl bzw. Siliconöl-Luft aus dem Strahlengang herausgebrochen. Dadurch ergeben sich helle und dunkle Bereiche, die von einer Photodiode registriert und mittels eines Laufzeitverfahrens einer genauen Probenhöhe zugeordnet werden. Aus dieser Höhe lässt sich dann bei vorgegebener Probengeometrie das sich im Reagenzglas befindliche Probenvolumen bzw. die Volumenänderung bestimmen. Die Übersichtung mit Siliconöl und die Messung der Kante Siliconöl-Luft dient der genauen Feststellung der Volumenänderung, da es insbesondere bei härtenden Systemen aufgrund der Adhäsion zwischen Probe und Glasküvette zu einem Verzug der eigentlichen Probenoberfläche (Meniskus) kommen kann.

Die zeitabhängige Schwindung ist definiert als die Volumenänderung relativ zum Ausgangsvolumen:

$$S(t) = \frac{[V(t=0) - V(t)]}{V(t=0)} = \frac{\Delta V(t)}{V(t=0)} \quad (4.1)$$

Abbildung 4.3 (aus [24]) zeigt den Schwindungsverlauf während der Aushärtung eines Epoxidharzsystems bei drei Wiederholungsmessungen.

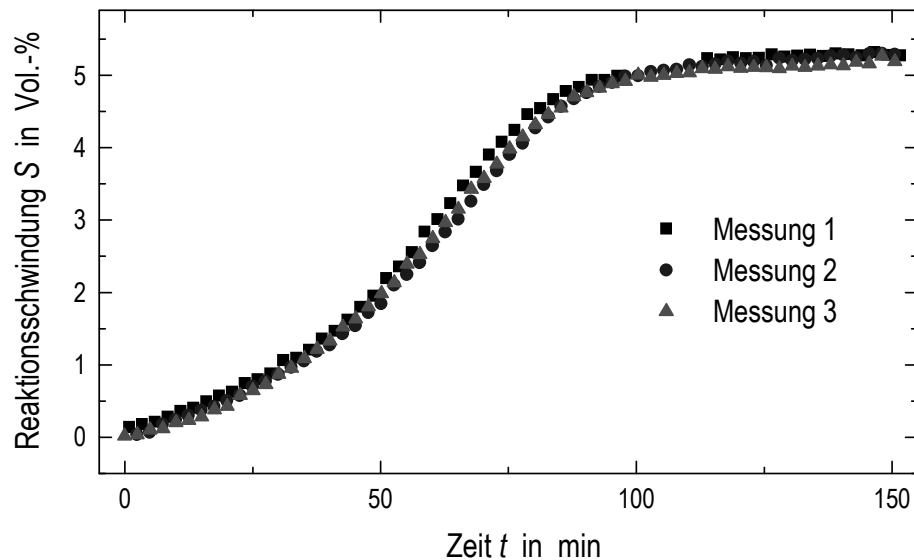


Abbildung 4.3: Zeitaufgelöste Schwindungsmessung während der Reaktion eines Epoxidharznetzwerkes, drei Wiederholungsmessungen mit identischen Ausgangsmischungen (entnommen aus [24])

Man erkennt, dass die Messmethode eine hervorragende Reproduzierbarkeit liefert und in der Lage ist, auch kleine Volumenänderungen zu detektieren. Die Genauigkeit beträgt dabei 0,3 Vol.-% und die zeitliche Auflösung ein Messpunkt pro Sekunde. Für thermisch härtende Systeme sollte die minimale Reaktionszeit 15 Minuten nicht unterschreiten, um ein Äquilibrieren der Probe nach dem Einfüllen in die Messküvette zu ermöglichen.

4.6 Optische Erfassung mechanischer Spannungen

Bestimmte optisch transparente Stoffe verhalten sich unter Einwirkung von mechanischen Spannungen optisch anisotrop, sie zeigen Spannungsdoppelbrechung.

Das Grundprinzip der Spannungsdoppelbrechung beruht auf der Tatsache, dass photoelastische Materialien das einfallende Licht in zwei orthogonal polarisierte Komponenten aufspal-

tet. Mechanische Spannungen führen in solchen Stoffen zu lokalen Schwankungen im Brechungsindex. Der Brechungsindex variiert dabei mit der Polarisationsrichtung und der Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichts. Dies bedeutet, dass die beiden orthogonal polarisierten Komponenten in der Probe eine Phasendifferenz erfahren, die interferometrisch gemessen werden kann. *Abbildung 4.4* zeigt schematisch den Effekt der Doppelbrechung. Linear polarisiertes Licht fällt auf ein doppelbrechendes Material der Dicke d . Die Welle wird in orthogonale Komponenten aufgeteilt, die in der Probe unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten besitzen und diese deshalb mit einer relativen Phasendifferenz verlassen. Die Polarisationsrichtungen heißen Hauptrichtungen (1,2), die zugehörigen Achsen im Material (I, II) heißen Hauptachsen des Brechungsindex, die Brechungsindices werden als Hauptwerte (n_1, n_2) bezeichnet. Die relative Retardation zwischen den beiden Komponenten ist

$$R = (n_1 - n_2)d \quad (4.2)$$

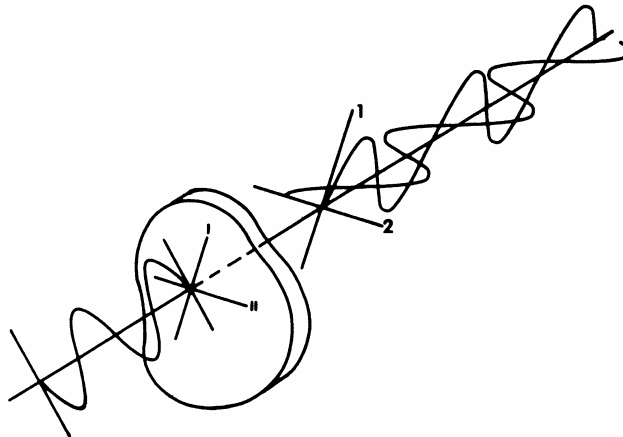


Abbildung 4.4: Schema: Linear polarisiertes Licht fällt auf doppelbrechendes Material und wird in zwei orthogonale Komponenten zerlegt

Der Zusammenhang zwischen Spannung und Doppelbrechung lässt sich durch eine einfache lineare Theorie veranschaulichen: Seien σ_1 und σ_2 die Hauptspannungen in einem Punkt einer zweidimensionalen Platte, dann ist die absolute Retardation, d.h. der Gangunterschied

eines Lichtstrahls, der durch die Probe der Dicke d hindurchläuft, gegenüber einem ungestörten Strahl für die beiden Komponenten:

$$R_1 = (C_1\sigma_1 + C_2\sigma_2)d \quad \text{und} \quad R_2 = (C_2\sigma_1 + C_1\sigma_2)d \quad (4.3)$$

Für die relative Retardation ergibt sich dann:

$$R = R_1 - R_2 = (C_1 - C_2)(\sigma_1 - \sigma_2)d = C_\sigma(\sigma_1 - \sigma_2)d \quad (4.4)$$

Dabei ist $C_\sigma = C_1 - C_2$ der so genannte spannungs-optische Koeffizient. Er ist materialabhängig und im Allgemeinen eine Funktion der Wellenlänge, der Temperatur, der Zeit und anderer Variablen.

Die Messung der optischen Doppelbrechung erfolgt im Allgemeinen interferometrisch, d.h. durch Überlagerung der beiden durch Doppelbrechung entstehenden polarisierten Komponenten des Lichtes. *Abbildung 4.5* zeigt den Grundaufbau eines Polariskops.

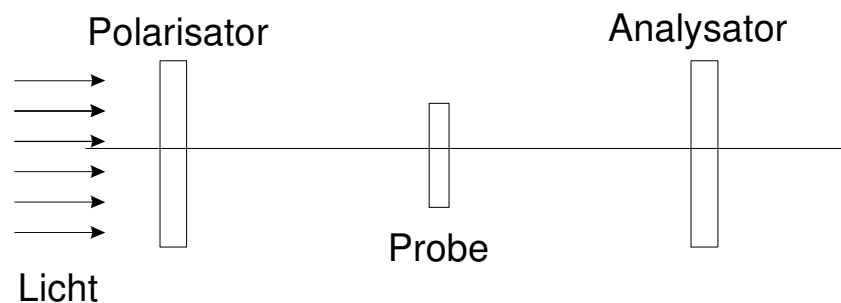


Abbildung 4.5: Aufbau eines Polariskops zur Messung der optischen Doppelbrechung

Es besteht aus zwei Polarisatoren, zwischen denen sich die Probe befindet. Der zweite Polarisator wird als Analysator bezeichnet. Mit einer Linse und einer Kamera kann dann ein reales Bild der doppelbrechenden Probe aufgenommen werden. Dabei wird das einfallende Licht durch den Polarisator linear polarisiert. Die doppelbrechende Probe spaltet dieses linear polarisierte Licht in zwei Komponenten auf, die die Probe phasenverschoben verlassen. Die Pola-

risationsachse des Analysators ist gegenüber der des Polarisators um 90° verdreht. In einem so aufgenommenen Spannungsbild lassen sich zwei Bereiche erkennen, in denen Auslöschung stattfindet. Zum einen Bereiche, in denen die Hauptachsen des Brechungsindex mit den Polarisationsrichtungen der Polarisatoren übereinstimmen, die so genannten Isoklinen. Zum anderen erhält man bei gekreuzten Polarisatoren Auslöschung, wenn die relative Retardation ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist. Man spricht hier von Isochromaten. Die Bedingung für Isochromaten $R = m\lambda$ ergibt mit Gleichung 4.4:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{m\lambda}{dC_\sigma} \quad (4.5)$$

Demnach sind Isochromaten Bereiche gleicher Hauptspannungsdifferenz und geben Auskunft über die in der Probe vorliegenden mechanischen Spannungen. Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen und Meßmethoden zur Spannungsdoppelbrechung ist in [79] zu finden.

Messung der relativen Retardation und der Hauptachsenlage

Für die exakte Messung von relativ kleinen Spannungen und damit auch geringer Doppelbrechung eignen sich besonders Kompensationsmethoden [80][81][82]. Dazu wird eine optische Komponente (in der Regel der Analysator) solange rotiert, bis an einem bestimmten Ort der Probe die Intensität verschwindet. Dann ist die benachbarte Isochromate an diesen Punkt gewandert. Aus dem Rotationswinkel der optischen Komponente lässt sich dann direkt die relative Retardation bestimmen.

Ein kommerzielles Gerät, das mit Hilfe einer Methode, bei der eine optische Komponente rotiert wird, in der Lage ist, sowohl die Retardation als auch die Hauptachsenlage zu messen, ist das S-BR02 der Firma Uniopt Co.,Ltd. Japan. *Abbildung 4.6* zeigt schematisch den Aufbau des Gerätes.

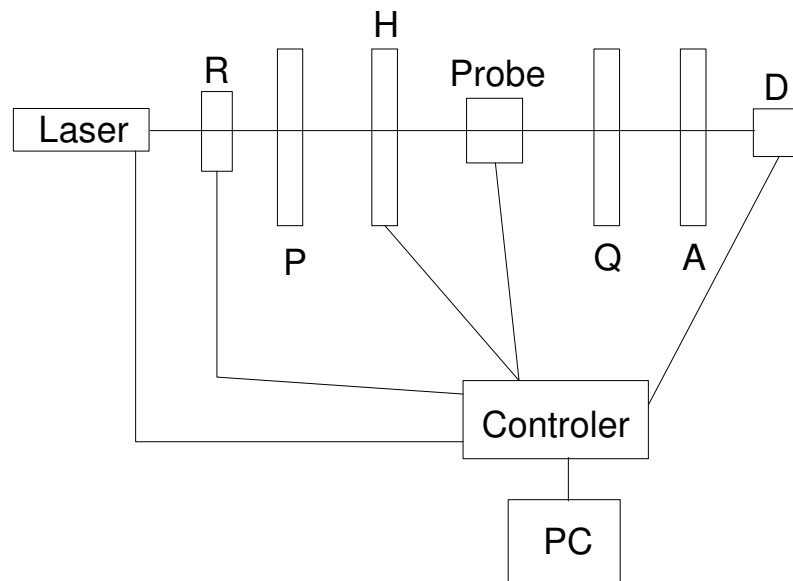


Abbildung 4.6: Schema des S-BR02 zur Doppelbrechungsmessung, R:Referenzmonitor, P: Polarisator, H: Halbwellenplatte, Q: Viertelwellenplatte, A: Analysator, D: Detektor

Ein Laserstrahl (He-Ne-Laser; $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) fällt zunächst auf einen Referenzmonitor (R), der 50 % der ankommenden Intensität auskoppelt. Mit einer Kombination aus Linearpolarisator (P) und Halbwellenplatte (H) wird linear polarisiertes Licht mit rotierender Polarisations-ebene erzeugt. Die Probe befindet sich auf einem x-y-Tisch, der in x-Richtung automatisch und in y-Richtung manuell verstellbar ist. Durch eine Viertelwellenplatte (Q) und einen Analysator (A) fällt der Laserstrahl auf den Detektor (D; Photodiode). *Abbildung 4.7* zeigt ein Foto des Messaufbaus. Alle Komponenten befinden sich auf einer optischen Bank. Dadurch sind Modifikationen an Justage und Aufbau schnell und unkompliziert möglich. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Probe in einer mit Öl gefüllten Messzelle zu untersuchen. Dies erlaubt es, auch nicht planparallele Proben durch Anpassung des Brechungsindex zu vermessen.



Abbildung 4.7: Foto der S-BR02-Meßstation zur Bestimmung der Doppelbrechung. Zu sehen ist der optische Aufbau ohne Controller und PC

Die am Detektor ankommende Intensität lässt sich mit dem Formalismus von Stokes [83] berechnen. Dabei wird der Zustand polarisierten Lichts vollständig durch vier messbare Größen, die Stokes Parameter, beschrieben. Ausgehend von monochromatischer Strahlung

$$E_x(t) = E_{0x} \cos[\omega t + \delta_x] \quad (4.6)$$

$$E_y(t) = E_{0y} \cos[\omega t + \delta_y]$$

erhält man durch Eliminieren von ωt die Gleichung der Polarisationsellipse:

$$\frac{E_x^2(t)}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2(t)}{E_{0y}^2} - \frac{2E_x(t)E_y(t)}{E_{0x}E_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (4.7)$$

Dabei ist $\delta = \delta_y - \delta_x$.

Ersetzen der zeitabhängigen Größen durch Mittelwerte und Umstellen von Gleichung 4.7 führt auf:

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 - (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 - (2E_{0x}E_{0y} \cos \delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y} \sin \delta)^2 \quad (4.8)$$

Die Ausdrücke in den Klammern von Gleichung 4.8 sind nun die Stokes Parameter:

$$\begin{aligned} S_0 &= E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \\ S_1 &= E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \\ S_2 &= 2E_{0x}E_{0y} \cos \delta \\ S_3 &= 2E_{0x}E_{0y} \sin \delta \end{aligned} \quad (4.9)$$

D.h. Gleichung 4.8 lässt sich schreiben als:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (4.10)$$

Dabei gibt S_0 die Gesamtintensität an, und S_1 , S_2 und S_3 beschreiben den Polarisationszustand des Lichts. Die Stokes Parameter werden häufig zum Stokes Vektor

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

zusammengefasst.

Die Wirkung optischer Elemente auf einen einfallenden polarisierten Strahl, der durch den Stokes Vektor \mathbf{S} repräsentiert wird, wird durch eine Matrixmultiplikation beschrieben:

$$\mathbf{S}' = \mathbf{M} \cdot \mathbf{S} \quad (4.12)$$

\mathbf{S}' ist der Stokes Vektor des ausfallenden polarisierten Strahls, \mathbf{M} ist eine 4x4-Matrix, die so genannte Müller-Matrix [84].

Für obigen Aufbau ergibt sich also für den am Detektor ankommenden Strahl:

$$\mathbf{S}' = \mathbf{LP}_0 \cdot \mathbf{QW}_{45} \cdot \mathbf{X}_{\Delta, \phi} \cdot \mathbf{LP}_0 \cdot \mathbf{S} \quad (4.13)$$

Dabei ist $\mathbf{X}_{\Delta, \phi}$ die Müller-Matrix der Probe mit zu bestimmender Phase Δ und Hauptachsenlage ϕ , \mathbf{LP}_0 die Müller-Matrix der Kombination aus Polarisator und Halbwellenplatte, \mathbf{QW}_{45} die Müller-Matrix der Viertelwellenplatte und \mathbf{LP}_0 die Müller-Matrix des Analysators. Die Retardation R in Gleichung 4.2 und der Phasenwinkel Δ sind durch die Beziehung

$$R = \frac{\Delta}{2\pi} \lambda \quad (4.14)$$

verknüpft.

Für den Stokes Parameter S'_0 , der die Intensität am Detektor angibt, erhält man:

$$I = S'_0 = A^2 + A^2 \sin \Delta \sin 2\phi \sin \theta + A^2 \sin \Delta \cos 2\phi \cos \theta. \quad (4.15)$$

Die Intensität enthält also drei Anteile, die Intensität des Lasers I_0 , einen Anteil I_{\cos} , der sich mit dem Kosinus des Rotationswinkels der Halbwellenplatte ändert und einen Anteil I_{\sin} , der sich mit dem Sinus des Rotationswinkels ändert:

$$\begin{aligned} I_0 &= A^2 \\ I_{\cos} &= A^2 \sin \Delta \cos 2\phi \\ I_{\sin} &= A^2 \sin \Delta \sin 2\phi \end{aligned} \quad (4.16)$$

Diese Anteile werden durch Signalanalyse des Intensitätssignals und des Referenzsignals von der mitgelieferten Software berechnet.

Daraus lassen sich nun die Werte für den Phasenwinkel Δ und die Hauptachsenrichtung ϕ bestimmen:

$$\Delta = \arcsin \frac{\sqrt{I_{\cos}^2 + I_{\sin}^2}}{I_0} \quad (4.17)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{I_{\sin}}{I_{\cos}} \right)$$

Der Messbereich des Gerätes beträgt ± 150 nm für die Retardation R bei einer Genauigkeit von 0.1 nm. Die Bestimmung der Hauptachsenlage erfolgt im Bereich $\pm 90^\circ$ mit einer Auflösung von 0.1° . Mit der hier vorgestellten Apparatur lassen sich also Spannungsdoppelbrechung und Hauptachsenlage für optisch transparente Materialien messen. Dabei können insbesondere kleine Retardationen mit hoher Auflösung bestimmt werden. Die Möglichkeit, Proben orts aufgelöst zu vermessen, erlaubt es, direkt und quantitativ den Verlauf der Doppelbrechung in der Probe zu bestimmen. Durch die kurze Messzeit (ca. 3 Sekunden pro Messpunkt) ist es außerdem möglich, zeitabhängige Phänomene wie Spannungsrelaxation zu untersuchen. Der Messaufbau wurde um eine elektrische Heizzelle erweitert, die es erlaubt, auch temperaturabhängig zwischen Raumtemperatur und 200°C zu messen. Zur Messung von Epoxidharzproben wurde eine Probenkörpergeometrie entwickelt, die es erlaubt, definierte Spannungszustände während der Reaktionsschwindung zu erzeugen. Dabei handelt es sich um eine zentralsymmetrische Geometrie mit einem Metalleinschluss (Kupfer, Durchmesser 6 mm) in der Mitte (*Abbildung 4.8a*).

Die Messzelle wird von oben mit der flüssigen Reaktionsmischung befüllt. Der Durchmesser des Messbereiches (PMMA-Fenster) beträgt 50mm. *Abbildung 4.8b* zeigt die gemessene räumliche Verteilung der Retardation für eine Epoxid-Probe, die zunächst isotherm gehärtet wurde und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

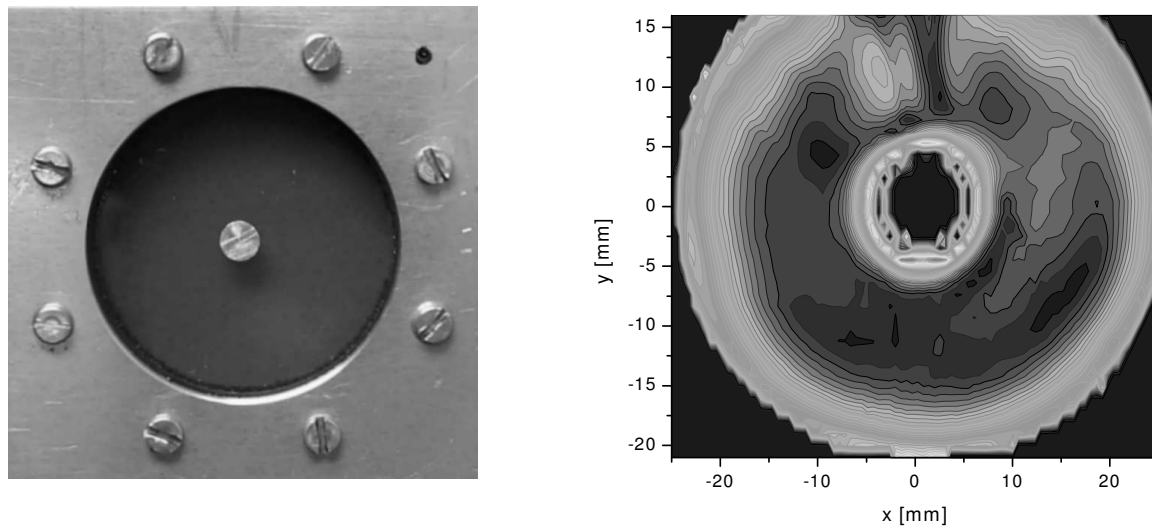


Abbildung 4.8: a) Messgeometrie für Spannungsmessungen b) mit dem S-BR02 gemessene Spannungsverteilung (Werte der Retardation) für die Messgeometrie

5. Mechanisches Modell zur Spannungsberechnung für härtende Duromere

5.1 Geometrie und Hooke'sches Gesetz

Zur Berechnung von Spannungen während der Härtung wurde zunächst eine Modellgeometrie ausgewählt. Dabei handelt es sich um eine zylindrische Scheibe, in deren Mitte sich ein Metalleinschluss befindet (Abbildung 5.1). Diese Geometrie entspricht der Messgeometrie in Abbildung 4.8.

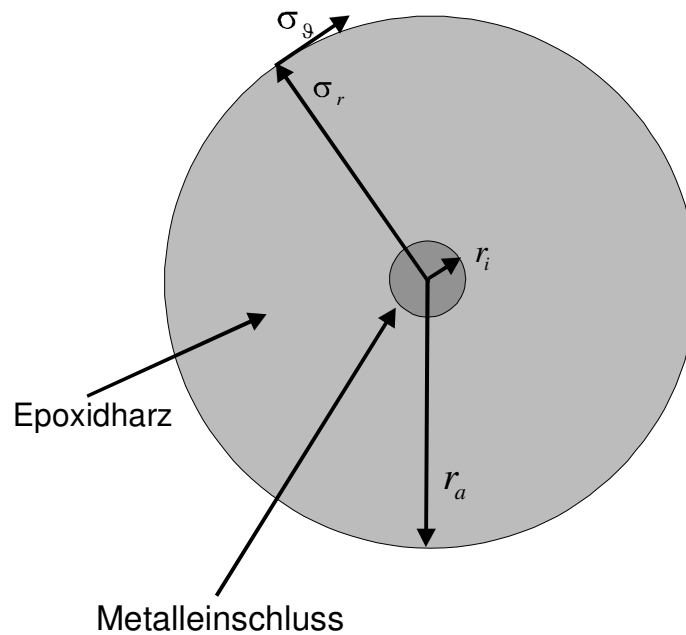


Abbildung 5.1: Modellgeometrie zur Spannungsberechnung

Die zylindersymmetrische Geometrie erlaubt, bei der Berechnung von Dehnungen und Spannungen in Zylinderkoordinaten zu rechnen. Deformationen sollen dabei nur entlang der Hauptachsen stattfinden. D.h. man erhält für den Dehnungstensor in Zylinderkoordinaten

$$\underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_r & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\theta & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

Die zugehörigen Spannungen ergeben sich aus dem Hooke'schen Gesetz

$$\underline{\sigma} = 2\mu\underline{\varepsilon} + \lambda \operatorname{tr}\varepsilon \underline{I} = \begin{pmatrix} (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta + \varepsilon_z)\lambda + 2\varepsilon_r\mu & 0 & 0 \\ 0 & (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta + \varepsilon_z)\lambda + 2\varepsilon_\theta\mu & 0 \\ 0 & 0 & (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta + \varepsilon_z)\lambda + 2\varepsilon_z\mu \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

λ und μ sind die Lamé'schen Konstanten.

5.2 Anfangsrandwertproblem für den statischen, elastischen Fall

Um die Vorgehensweise bei der numerischen Simulation zu demonstrieren soll zunächst die analytische Lösung der Ortsabhängigkeit der Spannungen für die in *Abbildung 5.1* gezeigte Geometrie abgeleitet werden. Dabei wird von einem elastischen Material ausgegangen. Spannungen können nur durch eine von außen aufgeprägte Dehnung, repräsentiert durch die Verschiebung $u(r)$, oder durch thermische Ausdehnung des Materials infolge einer Temperaturänderung ΔT entstehen. Für die Komponenten der Dehnung gilt:

$$\varepsilon_r = \frac{du}{dr} - \Delta T\alpha \quad \text{und} \quad \varepsilon_\theta = \frac{u}{r} - \Delta T\alpha \quad (5.3)$$

In z-Richtung sind für die hier betrachtete Geometrie zwei Grenzfälle relevant. Zum einen die Annahme $\sigma_z = 0$, d.h. es entstehen keine Spannungen in z-Richtung und die Probe kann sich entlang der Zylinderachse frei ausdehnen bzw. zusammenziehen. Der andere Fall ist $\varepsilon_z = 0$,

d.h. keine Dehnung bzw. Kontraktion in z-Richtung. Hier kann sich eine Spannung entlang der Zylinderachse aufbauen. Da die in *Abbildung 5.1* gezeigte Geometrie an den Stirnflächen von Fenstermaterial aus PMMA umgeben ist, sind beide Grenzfälle denkbar: Ein Material, das an den Fenstern adhäriert, oder ein in z-Richtung frei bewegliches Material. Die Betrachtung beider Fälle ist vollkommen analog. Deshalb soll hier nur der Fall der Spannungsfreiheit in z-Richtung diskutiert werden. Aus der Bedingung $\sigma_z = 0$ folgt zusammen mit dem Hooke'schen Gesetz

$$\underline{\sigma} = 2\mu\underline{\varepsilon} + \lambda Tr\underline{\varepsilon} I \quad (5.4)$$

für die z-Komponente der Dehnung:

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta T \alpha (3\lambda + 2\mu) - \lambda \frac{u(r)}{r} - \lambda \frac{du(r)}{dr}}{\lambda + 2\mu} . \quad (5.5)$$

Für die Radial- und die Tangentialkomponente der Spannung ergeben sich mit der Zwangsbedingung (5.5) aus (5.4):

$$\sigma_r = \frac{2\mu \left(\lambda \frac{u(r)}{r} + 2(\lambda + \mu) \frac{du(r)}{dr} - \Delta T \alpha (3\lambda + 2\mu) \right)}{\lambda + 2\mu} \quad (5.6)$$

und

$$\sigma_\theta = \frac{2\mu \left(2(\lambda + \mu) \frac{u(r)}{r} + \lambda \frac{du(r)}{dr} - \Delta T \alpha (3\lambda + 2\mu) \right)}{\lambda + 2\mu} . \quad (5.7)$$

Die Verschiebung $u(r)$ folgt aus der radialen Kräftebilanz

$$\frac{d(r\sigma_r)}{dr} - \sigma_\theta = 0 \quad (5.8)$$

und ist

$$u(r) = \frac{K_1}{r} + K_2 r. \quad (5.9)$$

Die Konstanten K_1 und K_2 erhält man durch zwei Randbedingungen, nämlich zum einen, dass die Verschiebung am Radius des Einschlusses vorgegeben ist

$$u(r_i) = u_0 \quad (5.10)$$

und zum anderen, dass das System am äußeren Rand (bei $r = r_a$) in radialer Richtung kräftefrei ist

$$r_a \cdot \sigma_r(r_a) = 0. \quad (5.11)$$

Daraus ergeben sich für die Werte der Konstanten K_1 und K_2 :

$$K_1 = \frac{r_a^2 r_i (r_i \Delta T \alpha - u_0) (3\lambda + 2\mu)}{r_i^2 (\lambda + 2\mu) + r_a^2 (3\lambda + 2\mu)} \text{ bzw. } K_2 = \frac{u_0}{r_i} - \frac{K_1}{r_i^2}. \quad (5.12)$$

Durch Einsetzen von (5.9) und (5.12) in (5.2), (5.6) und (5.7) ergeben sich dann schließlich die radialen und tangentialen Komponenten von Spannung und Dehnung:

$$\sigma_r = \frac{2(r - r_a)(r + r_a)r_i(u_0 - r_i \Delta T \alpha)\mu(3\lambda + 2\mu)}{r^2(r_i^2(\lambda + 2\mu) + r_a^2(3\lambda + 2\mu))} \quad (5.13)$$

$$\sigma_\theta = \frac{2(r^2 + r_a^2)r_i(u_0 - r_i \Delta T \alpha)\mu(3\lambda + 2\mu)}{r^2(r_i^2(\lambda + 2\mu) + r_a^2(3\lambda + 2\mu))} \quad (5.14)$$

$$\varepsilon_r = \frac{r_i(u_0 - r_i \Delta T \alpha)(r^2(\lambda + 2\mu) - r_a^2(3\lambda + 2\mu))}{r^2(r_i^2(\lambda + 2\mu) + r_a^2(3\lambda + 2\mu))} \quad (5.15)$$

$$\varepsilon_g = \frac{r_i(u_0 - r_i \Delta T \alpha)(r^2(\lambda + 2\mu) + r_a^2(3\lambda + 2\mu))}{r^2(r_i^2(\lambda + 2\mu) + r_a^2(3\lambda + 2\mu))} \quad (5.16)$$

Abbildung 5.2 zeigt als Beispiel die nach Gleichungen 5.13 und 5.15 berechneten Verläufe von Dehnung und Spannung für eine Erwärmung um $\Delta T = 10K$ gegenüber dem spannungsfreien Zustand als Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt des Einschlusses.

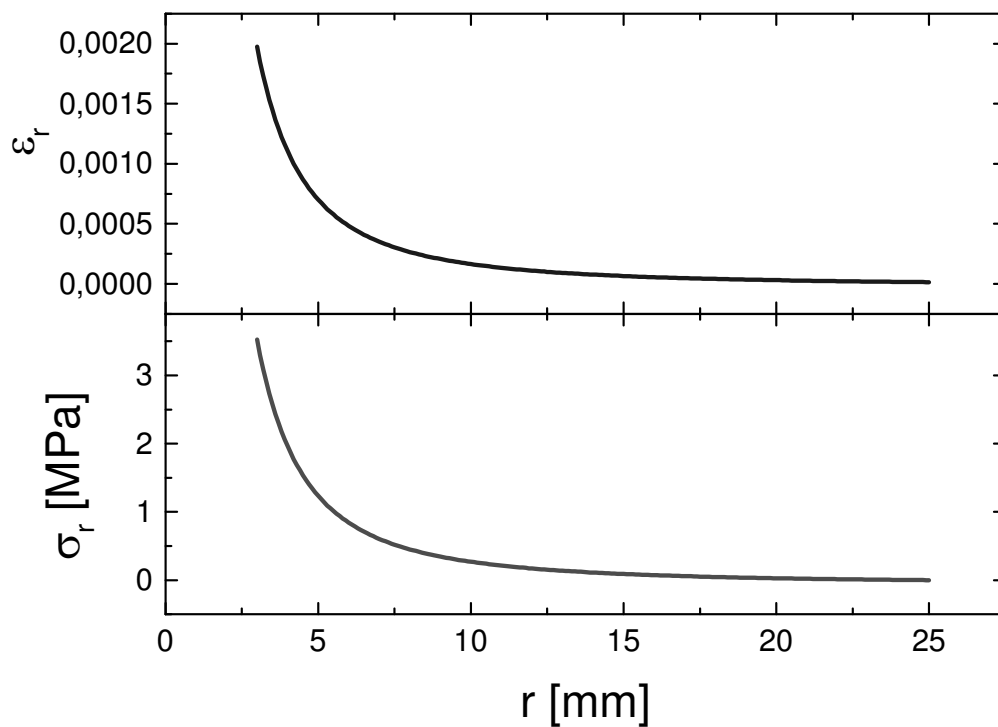


Abbildung 5.2: Nach Gleichungen 5.13 und 5.15 berechnete Verläufe der radialen Dehnungs- und Spannungskomponente für ein elastisches Material, das um 10 K gegenüber dem spannungsfreien Zustand erwärmt wurde

Dabei wurden folgende Parameter verwandt:

$$r_a = 25\text{mm}, r_i = 3\text{mm}, \alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}, \lambda = 2,1 \cdot 10^9 \text{Pa}, \mu = 9 \cdot 10^8 \text{Pa}, u_0 = 0.$$

D.h. die Kurven für Dehnung und Spannung beschreiben ein elastisches Material, das gegenüber dem spannungs- und dehnungsfreien Zustand um 10 K erwärmt wurde. Die höchsten Werte für Spannung und Dehnung treten direkt am Rand des Metalleinschlusses ($r=3\text{mm}$) auf. Sowohl radiale Spannung als auch Dehnung nehmen zum äußeren Rand ($r=25\text{mm}$) bis auf Null hin ab.

5.3 Ein viskoelastisches Modell zur Beschreibung der Spannungsentstehung während der Reaktion

5.3.1 Standard Linear Solid Modell für viskoelastische Festkörper

Um komplexeres Materialverhalten zu beschreiben, bietet sich eine Kombination verschiedener mechanischer Elemente an. *Abbildung 5.3* zeigt ein solches Modell zur Beschreibung viskoelastischen Verhaltens. Dieses so genannte Standard Linear Solid (SLS) Modell [85] zur Beschreibung der Rheologie eines Festkörpers stellt das einfachste Modell dar, das über den gesamten Frequenzbereich kein reines Fließverhalten zeigt.

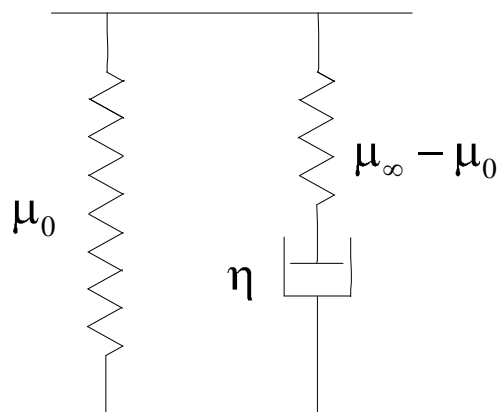


Abbildung 5.3: Mechanisches Modell (Standard Linear Solid) zur Beschreibung viskoelastischer Eigenschaften

Es handelt sich um eine Parallelschaltung eines Hooke'schen Elementes und eines Maxwell-Elementes. Dabei repräsentiert der linke Zweig die permanente Spannung σ_{perm} und der rechte Zweig den Anteil der Spannung σ_{relax} , der relaxiert. Ein solches Element liefert also zwei Spannungsanteile. Der eine ist

$$\Delta\sigma_{perm} = \mu_0 \Delta\varepsilon . \quad (5.17)$$

Dabei ist μ_0 der Schubmodul für den Grenzfall niedriger Frequenzen $\omega \rightarrow 0$ bzw. langer Zeiten $t \rightarrow \infty$.

Der zweite Anteil ist

$$\Delta\sigma_{relax} = (\mu_\infty - \mu_0)\Delta\varepsilon - (1 - h(\Delta t))\sigma_{relax}. \quad (5.18)$$

μ_∞ ist der Schubmodul für $\omega \rightarrow \infty$ bzw. $t \rightarrow 0$. $h(t)$ ist eine Relaxationsfunktion. Dabei beschreibt beispielsweise die Debye Funktion einen einzelnen Relaxator auf molekularer Ebene:

$$h(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5.19)$$

τ ist die Relaxationszeit des Systems und ergibt sich aus den Zeitkonstanten für Spannung und Dehnung

$$\tau_\sigma = \frac{\eta}{\mu_\infty - \mu_0} \quad \text{und} \quad \tau_\varepsilon = \frac{\eta}{\mu_\infty - \mu_0} + \frac{\eta}{\mu_0} \quad (5.20)$$

zu

$$\tau = \sqrt{\tau_\sigma \tau_\varepsilon}. \quad (5.21)$$

Dabei wird für die Simulation angenommen, dass Scherung und Kompression in etwa gleiches Relaxationsverhalten liefern, d.h. dass die Relaxationszeiten identisch sind.

Reale Polymere besitzen jedoch nicht nur eine charakteristische Relaxationszeit, so dass man eine Verteilung von Relaxatoren unterschiedlicher charakteristischer Relaxationszeiten erhält:

$$P(t) = P_0 \sum_i n_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (5.22)$$

Dabei ist n_i die Anzahl der Relaxatoren mit der charakteristischen Relaxationszeit τ_i . Die Gesamtzahl der Relaxatoren ist $n = \sum_i n_i$. Da diese für reale Systeme sehr groß ist ($n \approx 10^{23}$) und da sich die einzelnen charakteristischen Zeiten oft nicht identifizieren lassen, arbeitet man häufig mit empirischen Relaxationsfunktionen. Ein Beispiel für eine solche Relaxationsfunktion ist die Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion (Gleichung 2.65).

5.3.2 Iterative, numerische Berechnung der Spannungen

Zur Berechnung der während der chemischen Reaktion entstehenden Spannungen und der Abkühlspannungen für die in *Abbildung 5.1* gezeigte Geometrie wurde nun ein iteratives Verfahren entwickelt, das auf dem SLS-Modell basiert. Die Änderung der viskoelastischen Eigenschaften während der Härtung werden berücksichtigt, indem in jedem Zeitschritt t_i die Modulwerte um $\Delta\mu_0$ bzw. $\Delta\mu_\infty$ und $\Delta\lambda_0$ bzw. $\Delta\lambda_\infty$ verändert werden. Diese Änderung der Modulwerte geschieht so, dass sich die Spannungsverteilung im System zunächst nicht ändert. Um dies zu erreichen, wird die Länge der Dämpfungsglieder des Modells in *Abbildung 5.3* verändert. Für den linken Zweig, der die permanente Spannung repräsentiert, lässt sich dabei formal ein Dämpfungsglied mit unendlicher Viskosität η hinzufügen (*Abbildung 5.4*), ohne dass sich die Eigenschaften des Systems ändern. Anschaulich lässt sich dieses Ändern der Modulwerte - ohne eine Änderung der Gesamtspannung - erklären durch ein kräftefreies Hinzufügen von Federn, d.h. in jedem Zeitschritt schreitet die Reaktion fort, und die neu geknüpften chemischen Bindungen werden durch das Hinzufügen zusätzlicher, zunächst kräftefreier Federn berücksichtigt.

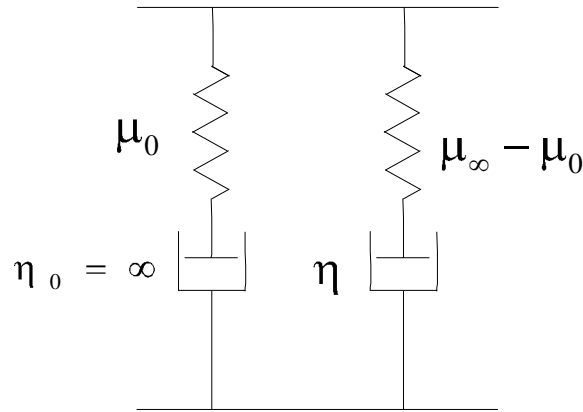


Abbildung 5.4: Mechanisches Modell aus Abbildung 5.3, erweitert um einen Dämpfer mit unendlicher Viskosität im permanenten Zweig

Die Komponenten der Spannungen werden in permanente und relaxierende Anteile zerlegt. Dabei lassen sich wie in Kapitel 5.2 als Zwangsbedingung Dehnungs- oder Spannungsfreiheit für die z-Richtung annehmen. Die hier gezeigten Formeln beschreiben die Dehnungsfreiheit in z-Richtung. Man erhält für die Federauslenkung der permanenten Federn

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{r,perm} &= \mathcal{E}_r - \mathcal{E}_{r,ruhe,perm} - \mathcal{E}_{thermisch} - \mathcal{E}_{Schwindung} \\
 \mathcal{E}_{g,perm} &= \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{g,ruhe,perm} - \mathcal{E}_{thermisch} - \mathcal{E}_{Schwindung} \\
 \mathcal{E}_{z,perm} &= -\mathcal{E}_{thermisch} - \mathcal{E}_{Schwindung}
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

und für die Federauslenkung der relaxierenden Federn

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{r,relax} &= \mathcal{E}_r - \mathcal{E}_{r,ruhe,relax} - \mathcal{E}_{thermisch} - \mathcal{E}_{Schwindung} \\
 \mathcal{E}_{g,relax} &= \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{g,ruhe,relax} - \mathcal{E}_{thermisch} - \mathcal{E}_{Schwindung} \\
 \mathcal{E}_{z,relax} &= -\mathcal{E}_{thermisch} - \mathcal{E}_{Schwindung} .
 \end{aligned}
 \tag{5.24}$$

Dabei sind ε_r und ε_θ die radiale und tangential Dehnung. $\varepsilon_{thermisch}$ ist die durch thermische Ausdehnung bedingte Dehnung und $\varepsilon_{Schwindung}$ die Dehnung aufgrund der Reaktionsschwindung. $\varepsilon_{r,ruhe,perm}$, $\varepsilon_{r,ruhe,relax}$, $\varepsilon_{\theta,ruhe,perm}$ und $\varepsilon_{\theta,ruhe,relax}$ werden benötigt, um den zuvor beschriebenen kräftefreien Einbau neuer Federn zu gewährleisten (Stellpositionen der Dämpfer). Der permanente und relaxierende Anteil der Spannung ergeben sich dann aus dem Hooke'schen Gesetz

$$\underline{\sigma_{perm}} = 2\mu_0 \underline{\varepsilon_{perm}} + \lambda_0 Sp \underline{\varepsilon_{perm}} \underline{I} \quad (5.25)$$

$$\underline{\sigma_{relax}} = 2(\mu_\infty - \mu_0) \underline{\varepsilon_{relax}} + (\lambda_\infty - \lambda_0) Sp \underline{\varepsilon_{relax}} \underline{I}. \quad (5.26)$$

Zur iterativen Berechnung der Spannungen wird die Probengeometrie in konzentrische Ringe der Dicke d_k um den Metalleinschluss zerlegt (Abbildung 5.5). Der Einschluss besitzt dabei den Radius $r_{Einschluss}$.

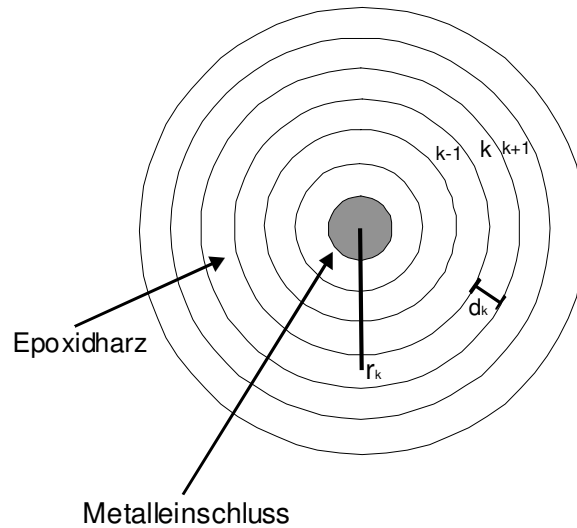


Abbildung 5.5: Modellgeometrie zur Berechnung der Spannungen; der Bereich um den Einschluss herum wird in N konzentrische Ringe zerlegt.

Die Gesamtzahl der Ringe ist N. Dabei ist der Ring mit $k=1$ der innerste Ring und der Ring mit $k=N$ der äußerste. Der Radius des k . Ringes ist

$$r_k = r_{\text{Einschluss}} + \sum_{n=1}^{k-1} d_n + 0,5d_k. \quad (5.27)$$

Die Diskretisierung der Zeit erfolgt in äquidistanten Schritten

$$\Delta t = t_i - t_{i-1}. \quad (5.28)$$

Die Zeitschritte werden hinreichend klein gewählt, so dass die Materialeigenschaften innerhalb eines Zeitschrittes als konstant angenommen werden können.

Die Berechnung der Spannungen erfolgt von innen ($k=1$) nach außen ($k=N$). Dabei werden zunächst die permanenten und relaxierenden Anteile der radialen und tangentialen Spannung berechnet.

Die tangentielle Gesamtdehnung des k -ten Ringes ergibt sich aus dem aktuellen Umfang des Ringes und dem Umfang des Ringes im Ausgangszustand. Man erhält also mit dem aktuellen Radius $r(t_i, k)$ und dem Radius $r_0(k)$ des ungespannten Ringes

$$\varepsilon_g(t_i, k) = \frac{r(t_i, k)}{r_0(k)} - 1 \quad (5.29)$$

Die radiale Gesamtspannung lässt sich aus der radialen und der tangentialen Gesamtspannung des vorhergehenden Ringes berechnen:

$$\sigma_r(t_i, k) = \frac{r(t_i, k) - d(t_i, k)}{r(t_i, k)} \sigma_r(t_i, k-1) + \frac{d(t_i, k)}{r(t_i, k)} \sigma_g(t_i, k-1). \quad (5.30)$$

Für den ersten Ring ($k=1$) ist die radiale Gesamtspannung gerade die Radialspannung des Einschlusses

$$\sigma_r(t_i, k=1) = \sigma_{r, \text{Einschluss}}(t_i). \quad (5.31)$$

Nun werden vorläufige Werte für die radiale Gesamtdehnung ε'_r und die vier Spannungskomponenten $\sigma'_{r, \text{perm}}$, $\sigma'_{r, \text{relax}}$, $\sigma'_{\vartheta, \text{perm}}$, $\sigma'_{\vartheta, \text{relax}}$ berechnet. Dazu werden die zuvor ermittelten Werte für σ_r und ε_ϑ sowie die vier $\varepsilon_{\text{Ruhe}}$ verwandt. Diese Ruhewerte tragen zunächst nur den neu hinzugekommenen permanenten Anteilen der mechanischen Moduln Rechnung. Da die Spannungen jedoch auch noch relaxieren können, müssen nun noch die relaxierenden Anteile der Ruhedehnungen $\varepsilon_{r, \text{ruhe, relax}}$ und $\varepsilon_{\vartheta, \text{ruhe, relax}}$ verändert werden. Dies geschieht so, dass die relaxierenden Spannungsanteile entsprechend abrelaxieren können

$$\sigma_{r, \text{relax}}(t_i, k) = R \cdot \sigma'_{r, \text{relax}}(t_i, k) \text{ bzw. } \sigma_{\vartheta, \text{relax}}(t_i, k) = R \cdot \sigma'_{\vartheta, \text{relax}}(t_i, k). \quad (5.32)$$

Weiterhin muss die radiale Gesamtspannung erhalten bleiben

$$\sigma_r(t_i, k) = \sigma_{r, \text{perm}}(t_i, k) + \sigma_{r, \text{relax}}(t_i, k). \quad (5.33)$$

Dabei beschreibt $0 \leq R \leq 1$ die Stärke der Relaxation (R=0 vollständige Relaxation, R=1 keine Relaxation) und kann eine beliebige Relaxationsfunktion enthalten.

Anschließend werden mit den neuen Ruhedehnungen noch einmal die radiale Gesamtdehnung ε_r und die vier Spannungskomponenten $\sigma_{r, \text{perm}}$, $\sigma_{r, \text{relax}}$, $\sigma_{\vartheta, \text{perm}}$, $\sigma_{\vartheta, \text{relax}}$ berechnet. Aus der radialen Gesamtdehnung lassen sich dann die neuen Ringdicken und –radien bestimmen

$$d(t_i, k) = d_0(t_i) (1 + \varepsilon_r(t_i, k)) \quad (5.34)$$

$$r(t_i, k) = r(t_i, k-1) + 0,5d(t_i, k) + 0,5d(t_i, k-1) \quad (5.35)$$

Dieses Verfahren wird nun bis zum äußersten Ring ($k=N$) fortgeführt. Da die radiale Gesamtspannung für diesen Ring Null sein muss, dient diese Bedingung als Abbruchkriterium der Iteration. Falls die Radialspannung nicht Null ist, wird dieser Betrag von der radialen Spannung des Einschlusses abgezogen

$$\sigma''_{\text{Einschluss}}(t_i) = \sigma'_{\text{Einschluss}}(t_i) - \sigma'_r(t_i, k = N) \quad (5.36)$$

Aus der Spannung des Einschlusses wird dann der Radius des Einschlusses neu berechnet und ein weiterer Iterationslauf gestartet. Ist das Ergebnis stabil, d.h. die Radialspannung des äußersten Ringes ist Null, so wird der nächste Zeitschritt ausgeführt.

6. Messung und Beschreibung der Materialgrößen

In diesem Abschnitt sollen die physikalischen Größen dargestellt werden, die dann später benötigt werden, um die entstehenden mechanischen Spannungen während der Härtung der Epoxidsysteme zu berechnen. Dazu werden die entsprechenden Stoffgrößen zunächst direkt gemessen und dann durch möglichst einfache, für die Simulation geeignete Funktionen ersetzt. Ausgangspunkt dieser Vorgehensweise ist zunächst der Umsatz, da sich viele andere Größen leichter als Funktion des Umsatzes als als Funktion der Reaktionszeit darstellen lassen.

6.1 Umsatz

Zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung von Umsatz p und Glasübergangstemperatur T_G während der Reaktion mittels Differenzkalorimetrie werden Proben der Ausgangsmischung für eine bestimmte Zeit bei der isothermen Härtungstemperatur gehärtet. Danach wird die Reaktion durch ein schnelles Abkühlen der Proben unterbrochen. Anschließend wird die Glasübergangstemperatur $T_G(t_R)$ und die Restwärme $\Delta H_{\text{rest}}(t_R)$ durch ein weiteres Heizen

auf 260°C mit einer Heizrate von 20K/min bestimmt. Es wird angenommen, dass bei dieser Heizrate kein signifikantes Fortschreiten der Reaktion stattfindet.

Abbildung 6.1 zeigt diese Heizkurven für das System DGEBA/HHPA/2,4EMI bei einer isothermen Härtungstemperatur von 80°C. Jede Messkurve gehört zu einer Probe, die vorher isotherm für eine bestimmte Zeit (zwischen 0 und 720 min) gehärtet wurde. Die Messung der unreaktierten Probe ($t = 0$ min) liefert dabei die gesamte Wärmemenge des Systems ΔH_{total} . Der zeitliche Verlauf des Umsatzes lässt sich also durch diese Messungen folgendermaßen bestimmen:

$$p(t_R) = 1 - \frac{\Delta H_{rest}(t_R)}{\Delta H_{total}} \quad (6.1)$$

Die Glasübergangstemperatur T_G wird aus der am Glasübergang im Wärmefluss auftretenden Stufe bestimmt. Dabei wird die Temperatur bei halber Stufenhöhe als T_G genommen. *Abbildung 6.1* zeigt, dass die Glasübergangstemperatur zunächst mit der Zeit ansteigt. Für die Probe mit einer isothermen Härtungszeit von $t = 187$ min erreicht die Glasübergangstemperatur die isotherme Härtungstemperatur ($T_G(t_R) = T_R$), danach überschreitet sie die Härtungstemperatur.

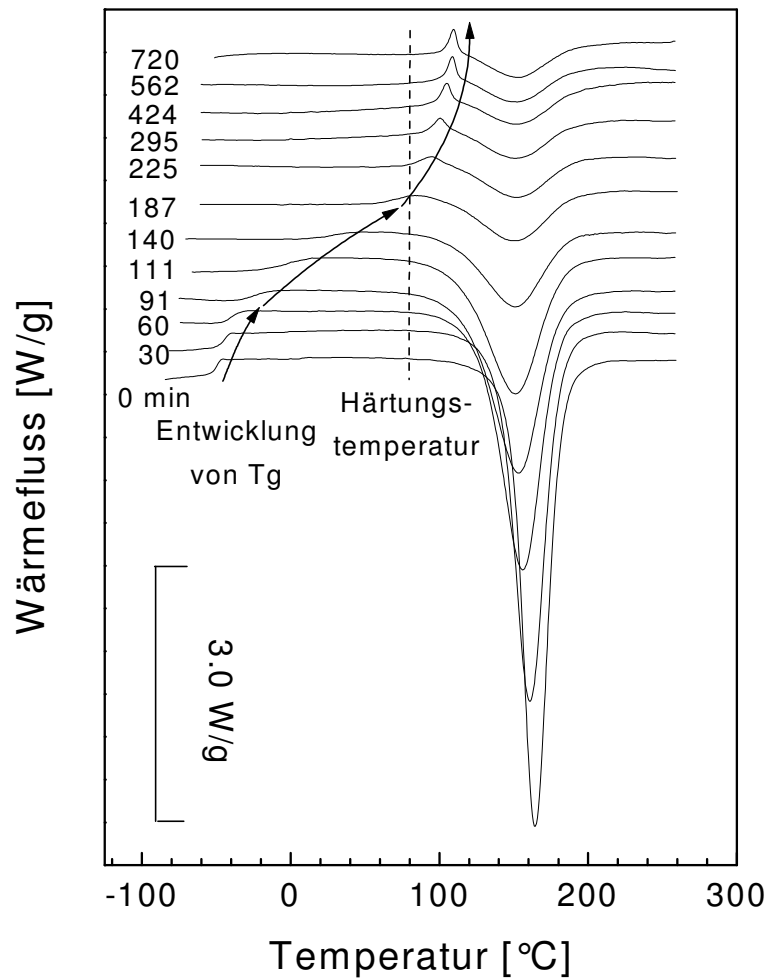


Abbildung 6.1: Temperaturrampen zur Bestimmung der Wärmeflusskurven für das System DGEBA/HHPA/2,4EMI nach isothermer Härtung bei $T=80^{\circ}\text{C}$ für verschiedene Zeiten; die Pfeile zeigen die Entwicklung der Glasübergangstemperatur

Das Überschreiten von $T_G(t_R)$ über die Härtungstemperatur T_R wird als reaktionsbedingtes glasartiges Einfrieren oder reaktionsinduzierte Vitrifikation bezeichnet. Für diese glasartig eingefrorenen Systeme zeigt sich der typische Alterungspeak, dessen Stärke mit zunehmender isothermer Härtungszeit zunimmt. Der Alterungspeak entsteht, da bei der Verglasung die Konformation des Polymeren einfriert, d.h. die Polymerketten befinden sich in einem energetisch höheren Zustand als der, der dem Gleichgewichtszustand entspräche. Da die Polymerketten auch im Glaszustand eine gewisse Beweglichkeit besitzen, relaxieren sie allmählich

zurück zur Gleichgewichtskonformation. Dieser Prozess wird Enthalpierrelexation oder physikalisches Altern genannt.

Abbildung 6.2 zeigt die resultierenden zeitlichen Verläufe des Umsatzes p und der Glasübergangstemperatur T_g während der isothermen Härtung. Man erkennt, dass der Umsatz zunächst ansteigt und dann einen Endwert von $p_{end} = 0,84$ erreicht. Der maximale Umsatz von 1 wird nicht erreicht, da das System während der Reaktion verglast.

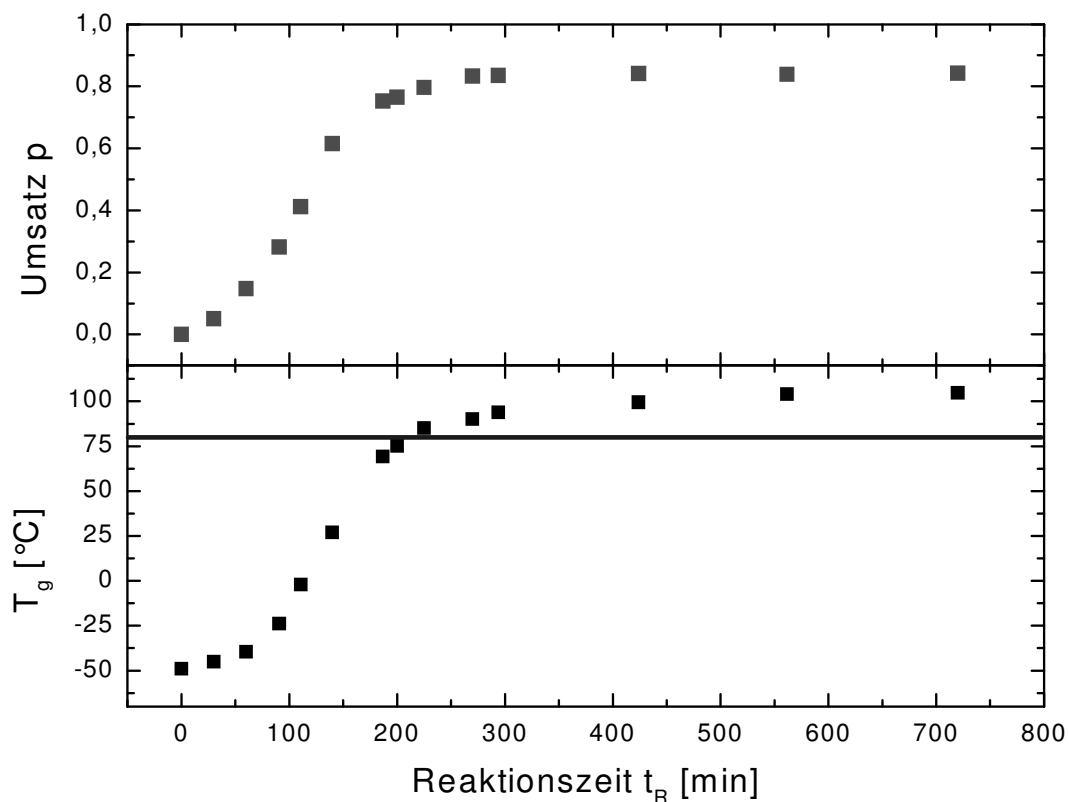


Abbildung 6.2: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes und der Glasübergangstemperatur während der isothermen Härtung des Systems DGEBA/HHPA/2,4EMI bei $T_R = 80^\circ\text{C}$; die durchgezogene Linie zeigt die isotherme Härtungstemperatur.

Der zeitliche Verlauf von T_g hat einen ähnlichen Verlauf. Die Glasübergangstemperatur steigt von einem Wert von -50°C für die Monomermischung auf einen Endwert von 105°C .

Die Vitrifikation setzt in dem Bereich ein, in dem die Glasübergangstemperatur die Härtungstemperatur erreicht. Die zu Beginn chemisch kontrollierte Reaktion ist jetzt diffusionskontrolliert.

Wie eine Vielzahl eigener Experimente zeigt, liegt $T_G(t_R \rightarrow \infty)$ für anhydritisch und aminisch härtende Epoxidharze ca. 20K über der Reaktionstemperatur.

6.1.1 Temperaturabhängigkeit

Abbildung 6.3 zeigt die Umsatz-Zeit-Kurven des Systems DGEBA/HHPA/2,4EMI (im Verhältnis 120g:100g:1,2g) für isotherme Härtungstemperaturen von 70°C bis 110°C. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen an die Messdaten gemäß der Boltzmann-Gleichung:

$$p(t_R) = \frac{p_0 - p_1}{1 + \exp[(t_R - t_0) / \Delta t]} + p_1. \quad (6.2)$$

Diese Anpassung wurde vorgenommen, da für die folgende Auswertung der Daten die Dichte der Messdaten zur Berechnung der zeitlichen Ableitung des Umsatzes nicht ausreicht. Stattdessen werden zur Berechnung die aus Gleichung 6.2 ermittelten Werte verwandt.

Man sieht, dass die Reaktion mit zunehmender Härtungstemperatur schneller verläuft, d.h. der Endumsatz wird zu früheren Zeiten erreicht und dass der erreichte Endumsatz umso höher ist, je höher die Härtungstemperatur ist. Nach Gleichung 2.18, die eine autokatalytische Reaktion beschreibt, sollten sich im frühen Stadium der Reaktion, also für kleine Umsätze, in der Auftragung $\frac{dp}{dt} / (1 - p)$ als Funktion des Umsatzes p , Geraden ergeben mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 als Achsenabschnitt bzw. Steigung.

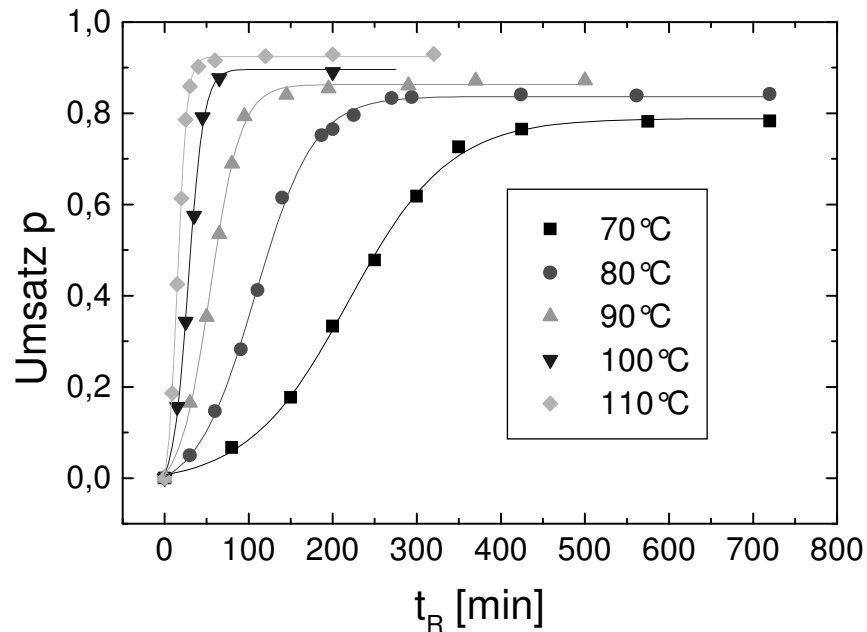


Abbildung 6.3: Umsatz als Funktion der Härtungstemperatur für das System DGE-BA/HHPA/2,4EMI (120g:100g:1,2g); die durchgezogenen Kurven stellen Anpassungen nach der Boltzmann-Gleichung dar.

In *Abbildung 6.4* ist diese Darstellung für Umsätze bis $p = 0.2$ zu sehen. Die Messdaten für alle Härtungstemperaturen zeigen in diesem Bereich ein lineares Verhalten. Die Steigung (k_2) und der Achsenabschnitt (k_1) nehmen dabei mit steigender Härtungstemperatur zu. In *Abbildung 6.5* ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Arrhenius-Plot, also in der Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten über der inversen Temperatur zu sehen. Sowohl für k_1 als auch für k_2 ergibt sich eine lineare Abhängigkeit in dieser Darstellung. Aus der Arrhenius-Gleichung

$$k_{1,2} = A_{1,2} \exp\left(\frac{-E_{1,2}}{RT}\right) \quad (6.3)$$

lassen sich nun die Aktivierungsenergien E_1 und E_2 der durch den Beschleuniger katalysierten und der autokatalytischen Reaktion bestimmen. Es ergeben sich $E_1 = 96,3 \text{ kJ/mol}$ und $E_2 = 66,7 \text{ kJ/mol}$. Diese Werte liegen im Bereich der für Epoxidharze zu erwartenden Aktivierungsenergien [24].

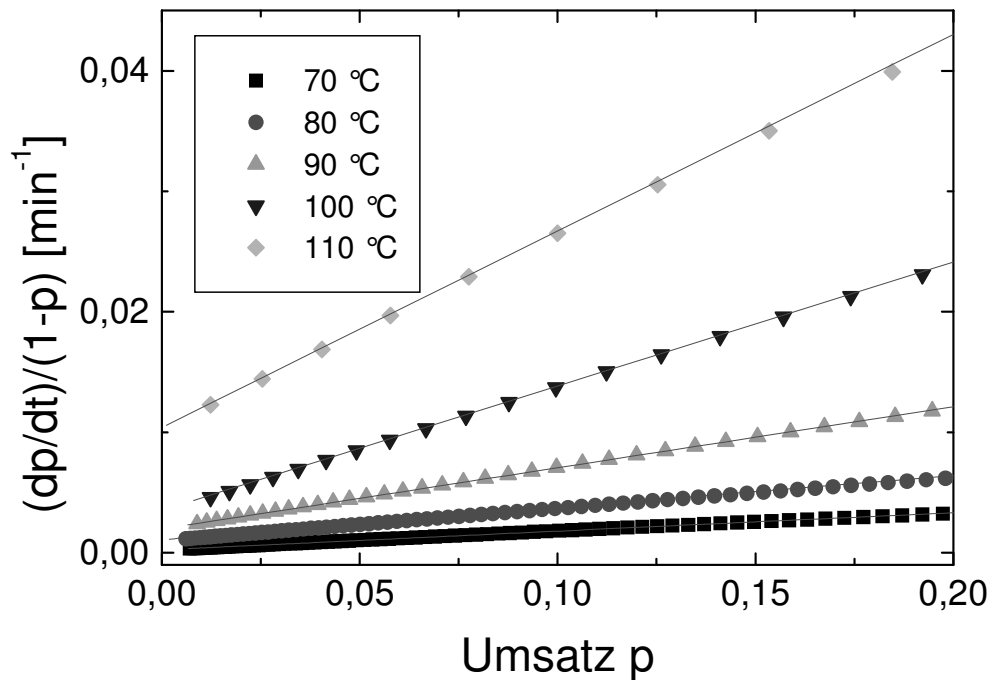


Abbildung 6.4: Auftragung von $\frac{dp}{dt}/(1-p)$ als Funktion des Umsatzes p (für kleine Umsätze) für verschiedene Härtungstemperaturen; die eingezeichneten Linien sind lineare Anpassungen.

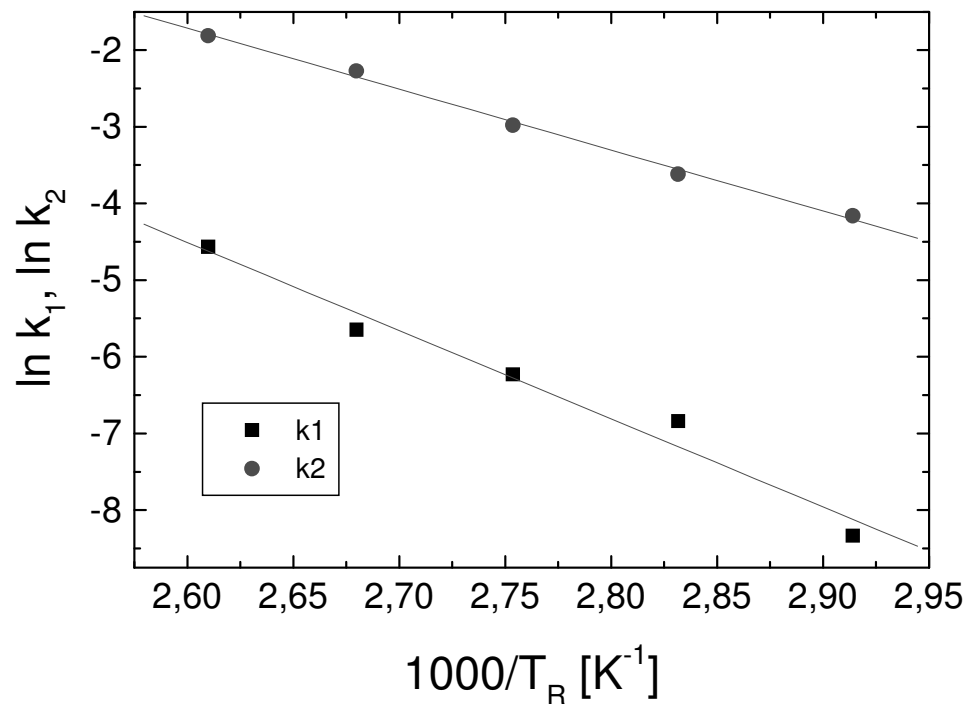


Abbildung 6.5: Arrhenius-Plot der aus Abbildung 6.4 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2

In Abbildung 6.6 sind nun die mit Gleichung 2.19 ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven und die gemessenen Kurvenverläufe zu sehen. Zur Anpassung an die Messdaten werden außer den zuvor bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 die Endumsätze p_{end} benötigt. Diese ergeben sich aus den gemessenen Kurvenverläufen für große Zeiten ($t \rightarrow \infty$). Die Werte für den Parameter b in Gleichung 2.19 ergeben sich durch die Anpassung an die Messdaten. Man erkennt in Abbildung 6.6, dass die so ermittelten Modellkurven eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Umsatzverläufen zeigen.

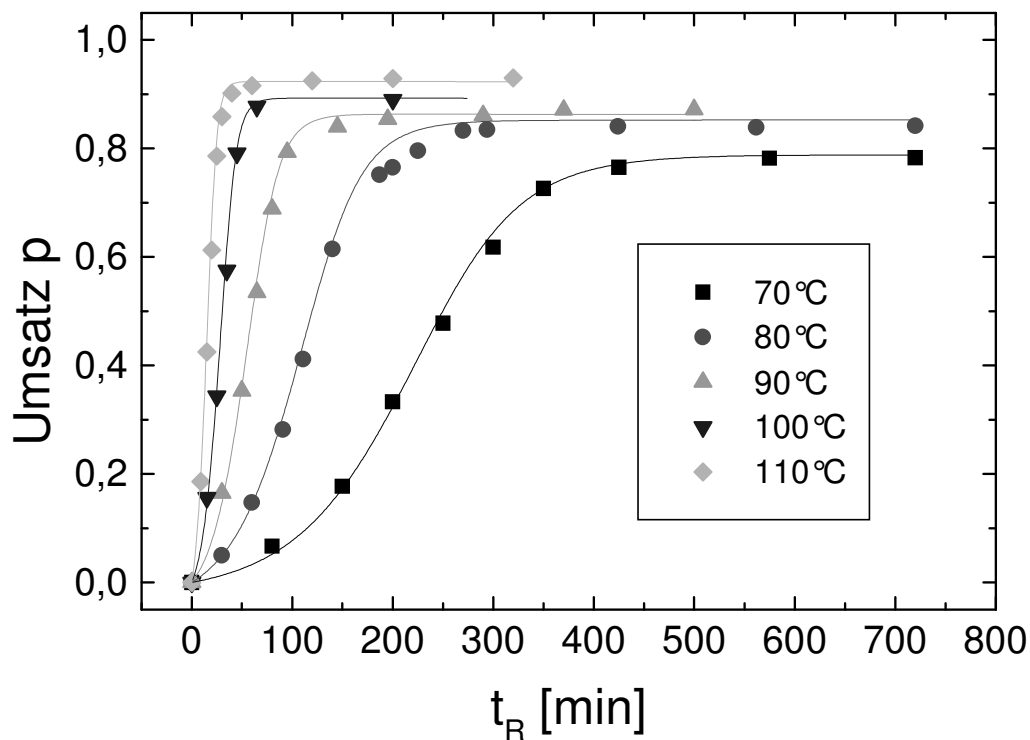


Abbildung 6.6: Mit Gleichung 2.19 berechnete Modellkurven und gemessene Umsatzverläufe für verschiedene Härtungstemperaturen

In *Abbildung 6.7* sind die Endumsätze p_{end} und der Anpassungsparameter b als Funktion der Härtungstemperatur T_R dargestellt. Der Endumsatz steigt im hier betrachteten Temperaturbereich (70-110°C) linear mit der Temperatur an. Der Parameter b fällt für die betrachteten Härtungstemperaturen linear mit der Temperatur ab. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik mit Gleichung 2.19 ist also für das hier untersuchte Epoxidsystem möglich. Dazu müssen die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , des Endumsatzes und des Anpassungsparameters b bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass sich eine sehr gute Übereinstimmung der Modellkurven mit den Messdaten ergibt, wenn man für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ein Arrhenius-Verhalten und für die Abhängigkeit des Endumsatzes p_{end} und des Parameters b einen einfachen, linearen Zusammenhang mit der Härtungstemperatur voraussetzt. Die lineare Abhän-

gigkeit von p_{end} bedeutet dabei, dass in diesem Temperaturbereich die Glasübergangstemperatur $T_G(T_R, t_R \rightarrow \infty)$ um einen konstanten Betrag ΔT oberhalb der Härtungstemperatur T_R liegt. Dieses Verhalten wird in Kapitel 6.2 eingehend erläutert. Der Parameter b ist ein Maß für die Diffusionskontrolle der Reaktion. Ein Abnehmen der Werte von b mit steigender Reaktionstemperatur T_R bedeutet also, dass die Diffusionskontrolle bei höheren Umsätzen einsetzt.

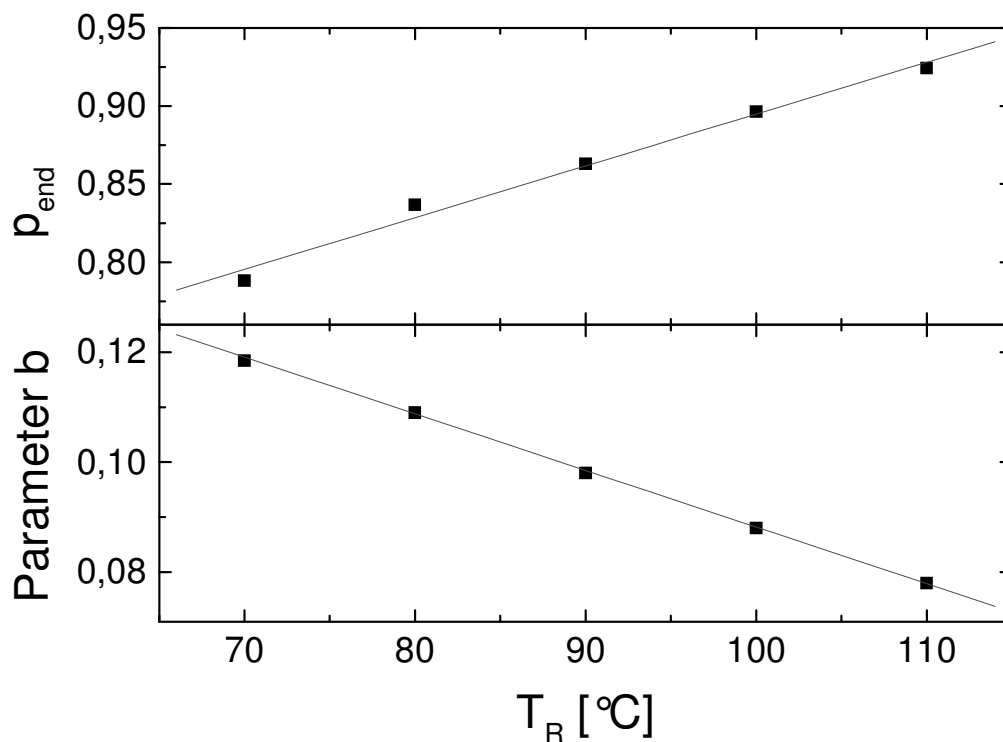


Abbildung 6.7: Gemessener Endumsatz p_{end} und Parameter b für verschiedene Härtungstemperaturen

6.1.2 Zusammensetzungsabhängigkeit

Analog zur Temperaturabhängigkeit werden die für Gleichung 2.19 benötigten Parameter zur Bestimmung der Reaktionskinetik und damit der Umsatz-Zeit-Kurven für das System

DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI ermittelt. Die Reaktionstemperatur ist dabei $T_R = 80^\circ\text{C}$ für alle Systeme und nur das Verhältnis der Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG wird verändert. *Abbildung 6.8* zeigt die Darstellung von $\frac{dp}{dt}/(1-p)$ im Frühstadium der Reaktion.

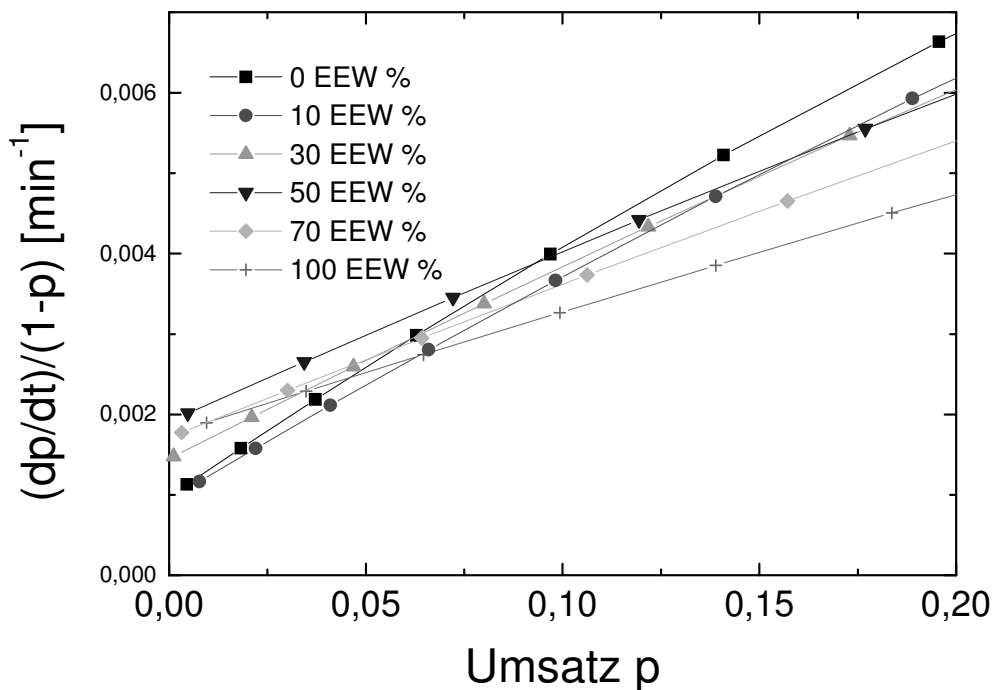


Abbildung 6.8: Auftragung von $\frac{dp}{dt}/(1-p)$ als Funktion des Umsatzes p für kleine Umsätze für verschiedene Anteile der Härterkomponente DGEPPG; die eingezeichneten Linien sind lineare Anpassungen.

Wie schon bei den Daten für verschiedene isotherme Härtungstemperaturen erhält man lineare Kurvenverläufe, aus denen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bestimmen lassen. Die so bestimmten Werte für k_1 und k_2 sind in *Abbildung 6.9* zu sehen. Dabei steigen die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_1 mit dem Anteil der Harzkomponente DGEPPG. Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_2 fallen mit steigendem Anteil an DGEPPG.

Die zur Verdeutlichung dieser Trends in *Abbildung 6.9* eingezeichneten Kurven zeigen dabei jeweils einen Wendepunkt bei einem DGEPPG-Anteil von etwa 30 EEW %.

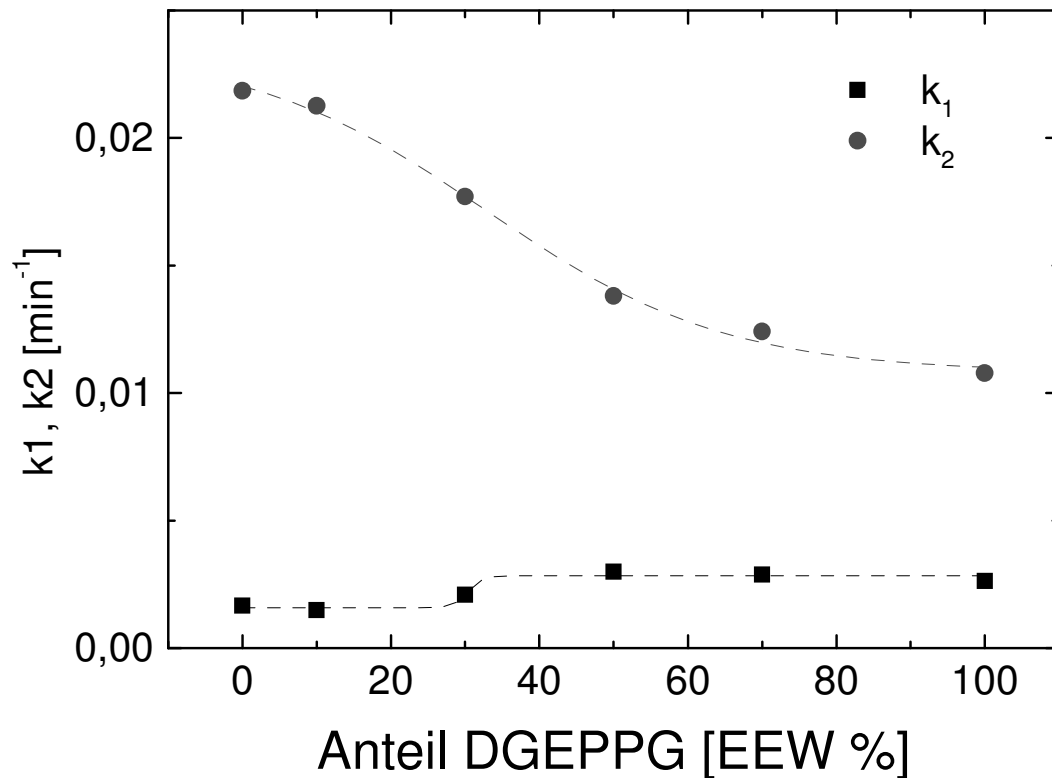


Abbildung 6.9: Aus *Abbildung 6.8* bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 als Funktion des Anteils der Harzkomponente DGEPPG

Abbildung 6.10 zeigt die gemessenen Umsatz-Zeit-Verläufe und die nach Gleichung 2.19 angepassten Modellkurven. Der Endumsatz p_{end} und der Anpassungsparameter b für Gleichung 2.19 sind in *Abbildung 6.11* gezeigt. Sowohl die gemessenen als auch die berechneten Kurven zeigen, dass die Reaktionen mit zunehmendem Anteil der Harzkomponente DGEPPG etwas langsamer werden. Außerdem nimmt der maximal erreichbare Endumsatz p_{end} während der isothermen Härtung mit steigendem DGEPPG-Anteil zu. Dies zeigen sowohl die gemessenen Daten als auch die Modellkurven.

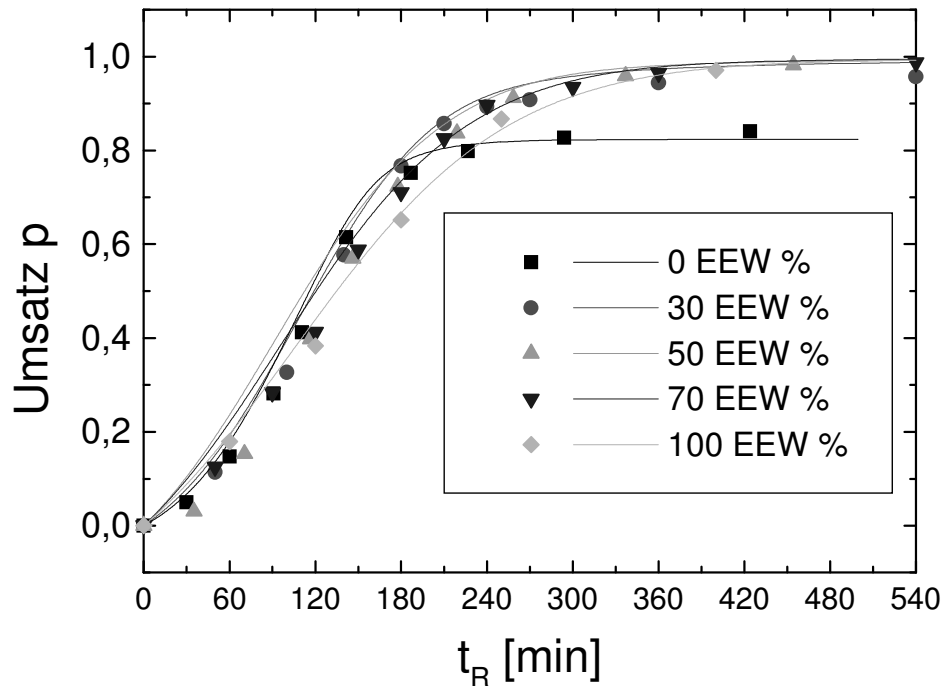


Abbildung 6.10: Gemessene Umsatz-Zeit-Verläufe des Systems DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI für verschiedene Verhältnisse der beiden Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG; die Kurven sind nach Gleichung 2.19 mit den Geschwindigkeitskonstanten aus Abbildung 6.9 berechnet.

Man erkennt, dass der erreichbare Endumsatz für Systeme, die während der Reaktion vitrifizieren (DGEPPG Anteil kleiner als 30 EEW %), deutlich kleiner als 1 ist, während die Systeme, die nicht verglasen (DGEPPG Anteil größer als 30 EEW %), nahezu den vollen Umsatz erreichen. Für den Anpassungsparameter b zeigt sich, dass die Systeme, die während der Reaktion verglasen ($b \approx 0,09$), und die Systeme, die nicht verglasen ($b \approx 0,02$), jeweils mit einem Wert für b beschrieben werden können. Dies verdeutlicht die Abnahme der Diffusionskontrolle mit zunehmendem Anteil an DGEPPG.

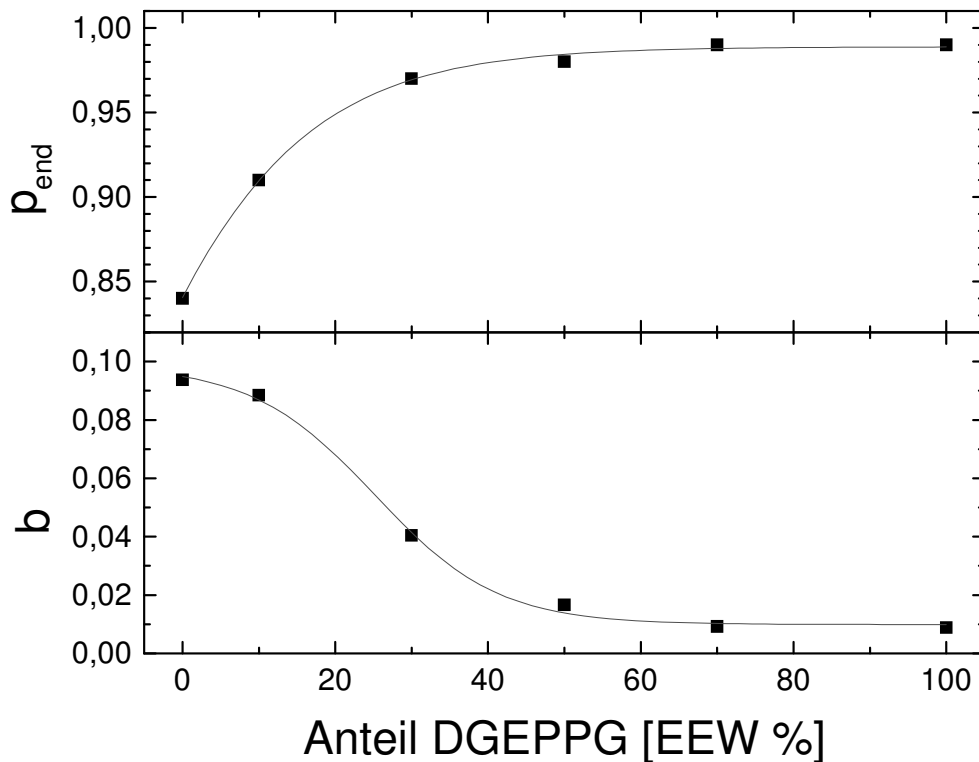


Abbildung 6.11: Endumsatz p_{end} und Parameter b für die Anpassung der Umsatz-Zeit-Verläufe nach Gleichung 2.19 für Systeme mit verschiedenen Anteilen der Härterkomponenten DGEBA und DGEPPG

6.2 Glasübergangstemperatur und Endumsatz

In diesem Abschnitt soll die Entwicklung der Glasübergangstemperatur während der Härtung für verschiedene Härtungstemperaturen und Zusammensetzungen beschrieben werden. Dies wird zum einen für die Berechnung des Endumsatzes benötigt, zum anderen für die Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeiten. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgt wie in Kapitel 6.1 beschrieben.

6.2.1 Temperaturabhängigkeit

In *Abbildung 6.12* sind die kalorimetrisch bestimmten zeitlichen Entwicklungen der Glasübergangstemperaturen während der isothermen Härtung für verschiedene Reaktionstemperaturen zu sehen. Die Glasübergangstemperatur steigt während der Reaktion von der Glasübergangstemperatur der Ausgangsmischung ($\sim -50^\circ\text{C}$) auf den zur jeweiligen Reaktionstemperatur gehörenden Endwert an. Die maximale Glasübergangstemperatur für vollständig ausgehärtete Systeme ($\sim 145^\circ\text{C}$) wird nicht erreicht. Für alle hier betrachteten Reaktionstemperaturen friert das System während der Reaktion glasartig ein.

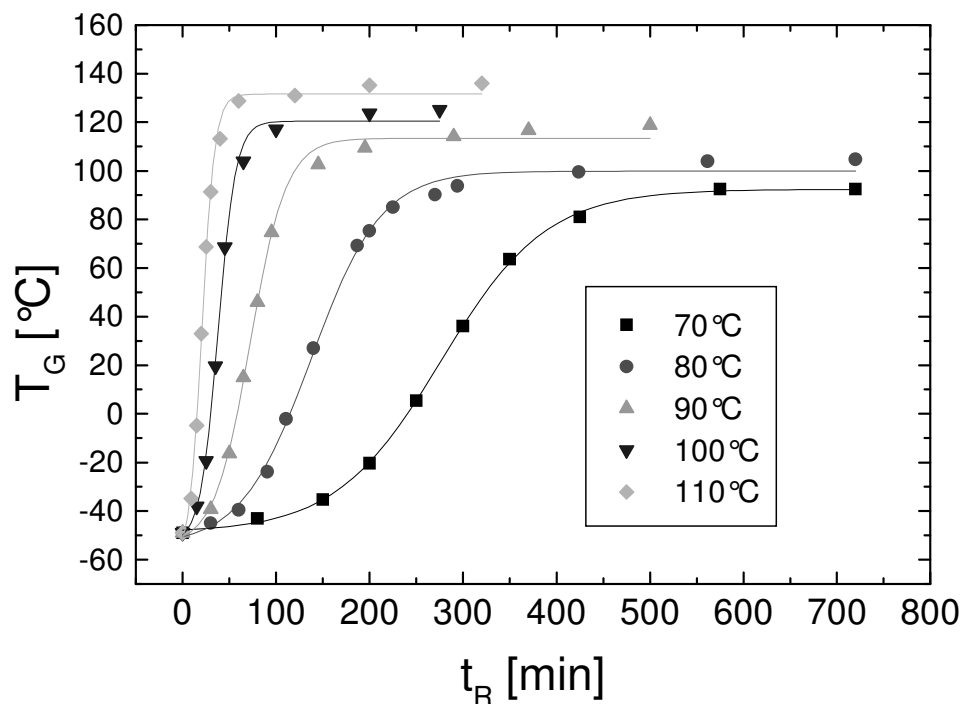


Abbildung 6.12: Zeitliche Entwicklung der Glasübergangstemperaturen für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g) für verschiedene isotherme Härtungstemperaturen

Der Zusammenhang zwischen maximal erreichbarer Glasübergangstemperatur und isothermer Härtungstemperatur ist in *Abbildung 6.13* dargestellt. Es zeigt sich, dass für die hier betrachte-

ten Härtungstemperaturen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Endwert der Glasübergangstemperatur bei isothermer Härtung und der Härtungstemperatur besteht. Es gilt $T_G(p_{end}) = T_R + \Delta T$ mit $\Delta T = 22^\circ\text{C}$.

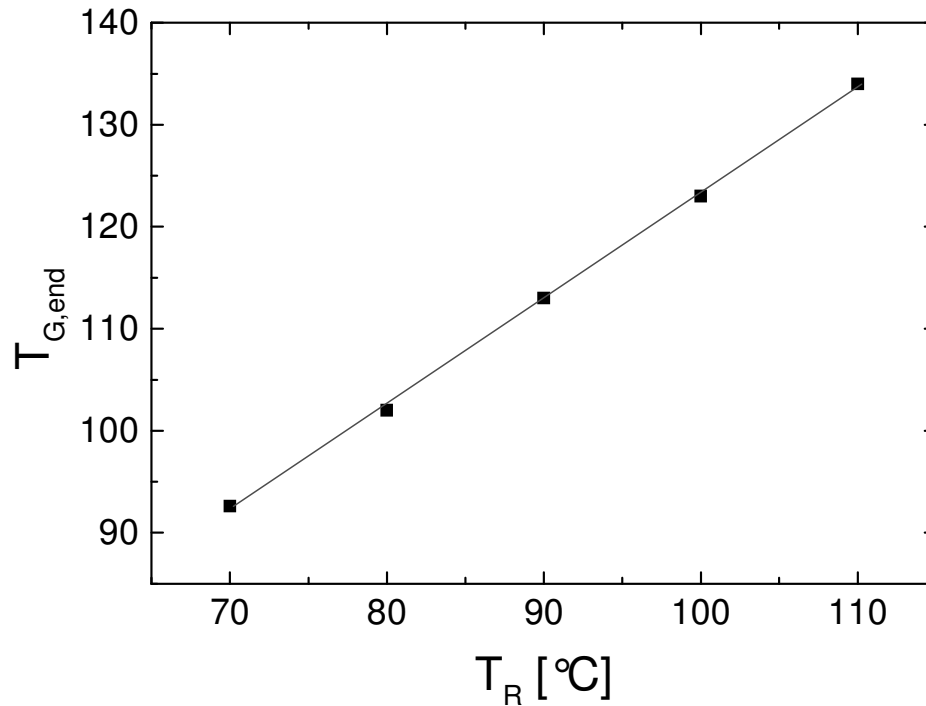


Abbildung 6.13: Maximal erreichbare Glasübergangstemperatur $T_{G,end}$ während der isothermen Härtung für Reaktionstemperaturen zwischen 70°C und 110°C für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g).

Zur Beschreibung der Messdaten lässt sich die DiBenedetto-Gleichung 2.21 verwenden. Dazu sind die gemessenen T_G -Verläufe in *Abbildung 6.14* als Funktion des zuvor bestimmten Umsatzes zu sehen. Die eingezeichnete Kurve ist die Anpassung der DiBenedetto Gleichung:

$$\frac{T_G(p) - T_{G,0}}{T_{G,1} - T_{G,0}} = \frac{\lambda \cdot p}{1 - (1 - \lambda) \cdot p} \quad (2.21)$$

Dabei ist $T_{G,0} = T_G(p=0) = -50^\circ\text{C}$ die Glasübergangstemperatur der Monomermischung und $T_{G,1} = T_G(p=1) = 145^\circ\text{C}$ die Glasübergangstemperatur des vollständig ausgehärteten Systems. λ wurde an die Daten angepasst und beträgt $\lambda = 0,49$.

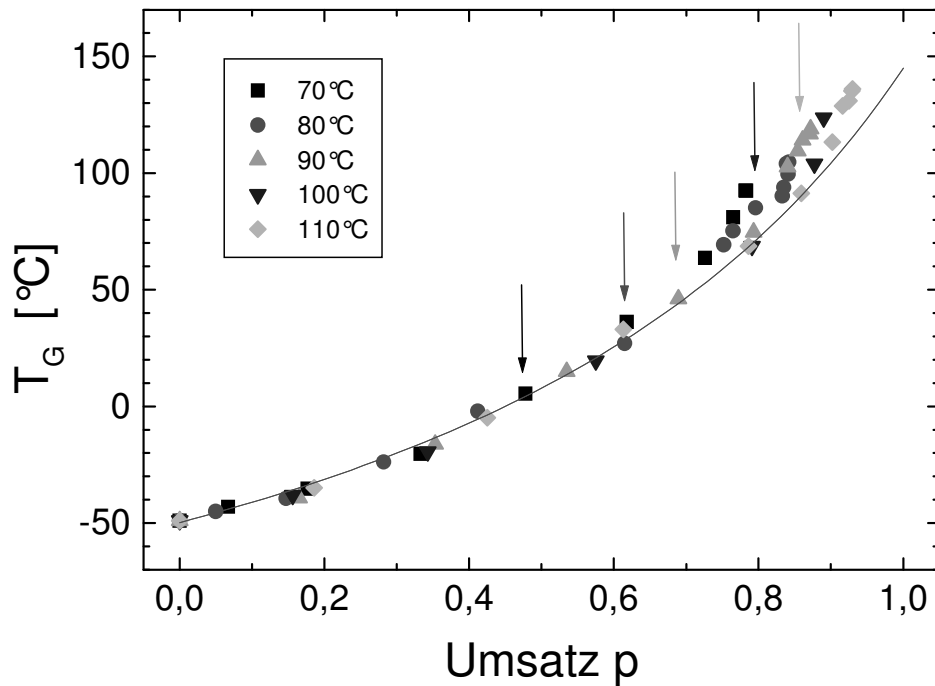


Abbildung 6.14: Glasübergangstemperatur als Funktion des Umsatzes für verschiedene isotherme Härtungstemperaturen für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g); die eingezeichnete Kurve stellt eine Anpassung nach Gleichung 2.21 dar.

Da weder die Glasübergangstemperatur der Monomermischung noch die des vollständig gehärteten Systems von der isothermen Härtungstemperatur abhängen und da λ zwar materialspezifisch ist, aber nicht von der Härtungstemperatur abhängen sollte, ist eigentlich zu erwarten, dass alle Messdaten durch eine Kurve nach Gleichung 2.21 beschrieben werden können. Es zeigt sich auch, dass alle gemessenen Kurvenverläufe bis zu einem Umsatz von etwa $p = 0,5$ zusammenfallen. Für höhere Umsätze weichen die T_G -Verläufe jedoch von der Modellkurve ab. Die Pfeile in *Abbildung 6.14* geben den letzten Messpunkt an, der noch auf der Modellkurve liegt. In *Abbildung 6.15* sind die Umsätze für die verschiedenen Härtungstempe-

raturen gezeigt, bei denen die Messdaten von der Modellkurve abweichen. Der Fehler ergibt sich aus dem Abstand zwischen zwei gemessenen Punkten.

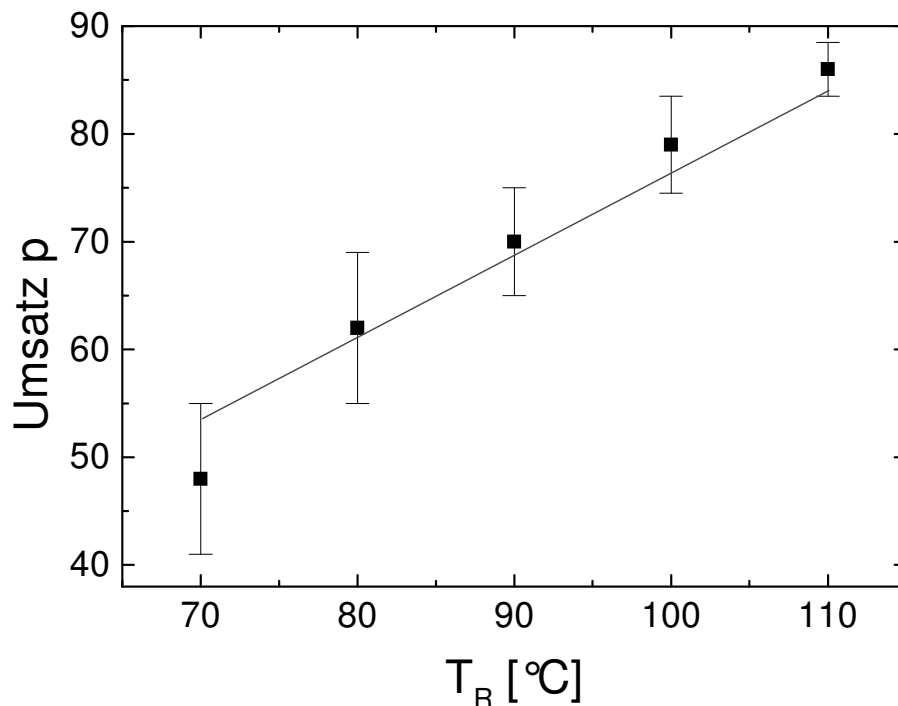


Abbildung 6.15: Umsatz für verschiedene Härtungstemperaturen, bei dem die gemessenen T_G -Umsatz Verläufe von dem nach der DiBenedetto Gleichung vorhergesagten Verlauf abweichen.

Man erkennt, dass das Abweichen der Messdaten mit Erhöhung der Härtungstemperatur zu höheren Umsätzen verschoben wird. Da, wie in *Abbildung 6.13* gezeigt wurde, die maximal erreichbare Glasübergangstemperatur für Temperaturen zwischen 70°C und 110°C linear von der Härtungstemperatur abhängt, ist dieses Verhalten offenbar mit dem Übergang der chemisch kontrollierten zur diffusionskontrollierten Reaktion zu erklären. Da die Modellkurve nach der DiBenedetto Gleichung berechnet wurde, die nur die Glasübergangstemperatur des vollständig ausgehärteten Materials enthält ($T_{G,1} = 145^\circ\text{C}$), weichen die gemessenen T_G -Umsatz Verläufe umso eher von der Modellkurve ab je größer die Differenz des tatsächlichen Endwertes von T_G während der isothermen Härtung und dem Wert des vollständig gehärteten ($p = 1$) Systems $T_{G,1}$ ist. D.h. es bietet sich an, zur Beschreibung der T_G -Umsatzverläufe

nicht wie in Gleichung 2.21 mit der Glasübergangstemperatur des vollständig ausgehärteten Materials zu rechnen, sondern ein Modell zu wählen, das die tatsächlichen Endwerte der Glasübergangstemperatur und des Umsatzes bei der isothermen Reaktion berücksichtigt. Dazu lässt sich Gleichung 2.22 so modifizieren, dass statt der Glasübergangstemperatur $T_{G,1}$ für das vollständig ausgehärtete System der Grenzwert der Glasübergangstemperatur $T_G(p_{end}(T_R))$ des Systems für die isotherme Reaktion verwandt wird [86]:

$$\frac{\ln T_G(p_r) - \ln T_{G,0}}{\ln T_G(p_{end}(T_{cure})) - \ln T_{G,0}} = \frac{\lambda \cdot p_r}{1 - (1 - \lambda) \cdot p_r} \quad (6.4)$$

Der Umsatz wird durch einen reduzierten Umsatz ersetzt, der sich aus dem Verhältnis des aktuellen Umsatzes zum maximalen Umsatz der isothermen Härtung ergibt:

$$p_r = \frac{p(t_R)}{p_{end}(T_R)} \quad (6.5)$$

In *Abbildung 6.16* sind die gemessenen Daten in der Darstellung $\ln T_G$ als Funktion des reduzierten Umsatzes sowie die nach Gleichung 6.4 berechneten Kurvenverläufe zu sehen. Alle Modellrechnungen wurden mit $\lambda = 0,49$ durchgeführt. Es zeigt sich, dass dieses Modell besser geeignet ist, die Umsatzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur für verschiedene Härtungstemperaturen zu beschreiben, als die DiBenedetto Gleichung.

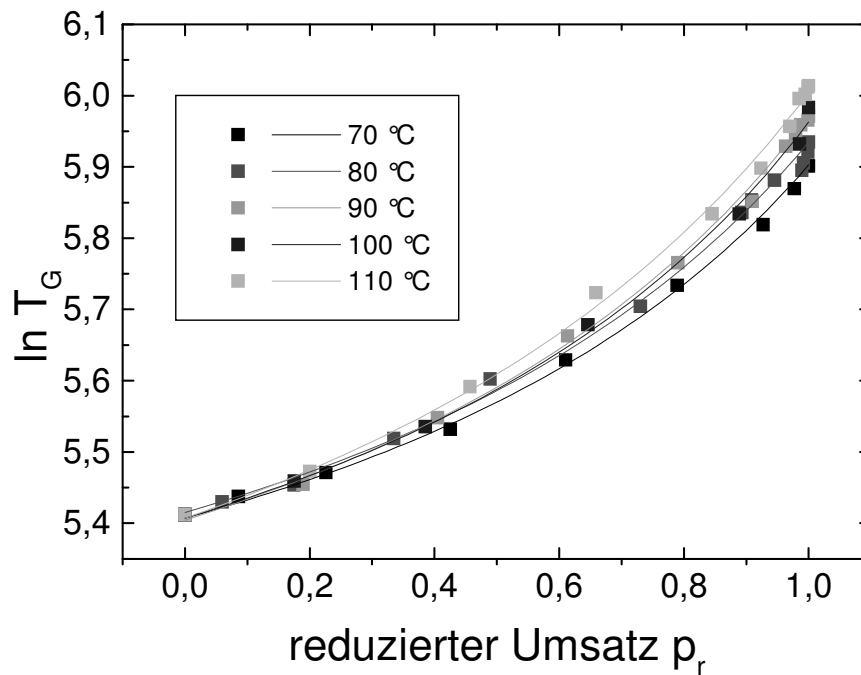


Abbildung 6.16: $\ln T_G$ als Funktion des reduzierten Umsatzes für verschiedene isotherme Härtungstemperaturen; die eingezeichneten Kurven sind nach der modifizierten Venditti-Gillham Gleichung 6.4 berechnet.

6.2.2 Zusammensetzungsabhängigkeit

Analog zu der Betrachtung der Härtungstemperaturabhängigkeit der zeitlichen Entwicklung der Glasübergangstemperaturen soll hier der Einfluss des Verhältnisses der beiden Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG gezeigt werden. In *Abbildung 6.17* ist der Verlauf der Glasübergangstemperatur für verschiedene Anteile von DGEPPG zu sehen. Die Härtungstemperatur beträgt für alle Systeme $T_R = 80\text{ °C}$.

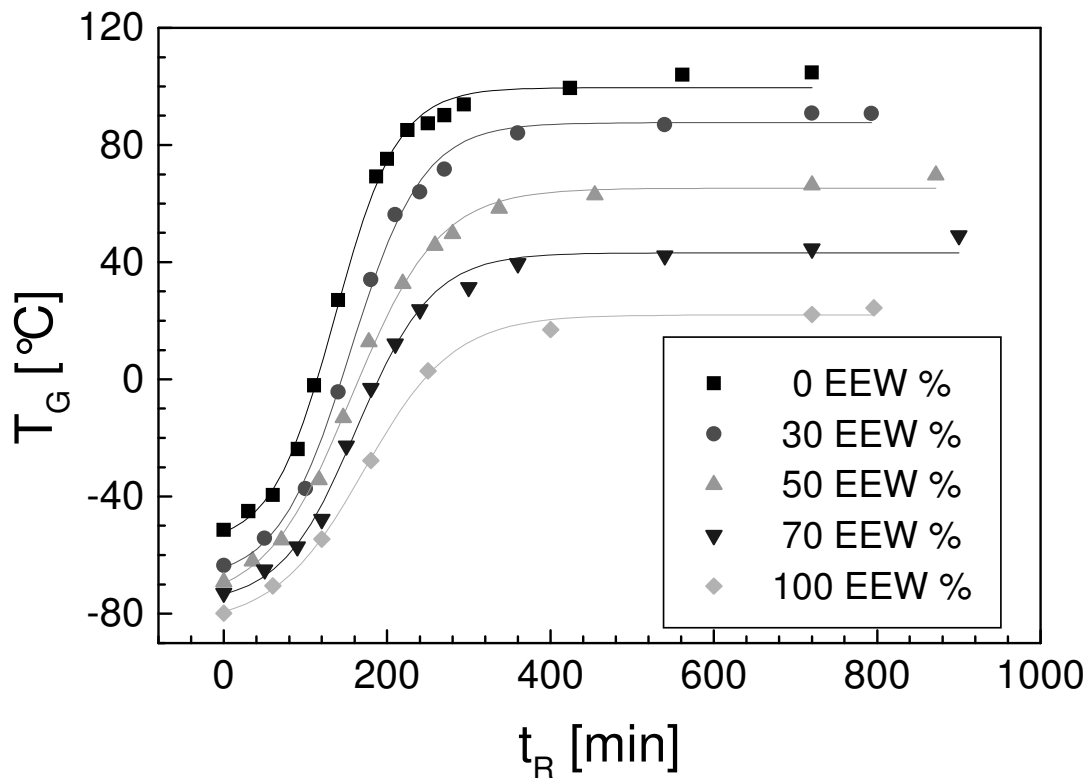


Abbildung 6.17: Zeitliche Entwicklung der Glasübergangstemperatur für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI für verschiedene Anteile der Harzkomponente DGEPPG

Die Ausgangsmischungen zeigen dabei Glasübergangstemperaturen zwischen -50°C für das System, das ausschließlich DGEBA als Harzkomponente enthält, und -80°C für das System, das nur DGEPPG enthält. In Abbildung 6.18 sind die kalorimetrisch bestimmten Glasübergangstemperaturen gezeigt. Die Endwerte für T_G liegen dabei für die isotherme Härtung zwischen 100°C (0 EEW % DGEPPG) und 25°C (100 EEW % DGEPPG). Die Proben mit 10 bzw. 30 EEW % DGEPPG verglasen während der isothermen Reaktion bei 80°C , so dass T_G durch Nachhärtung weiter steigt. Die Systeme mit 50 EEW % und mehr DGEPPG verglasen nicht während der Reaktion bei einer Härtungstemperatur von 80°C und erreichen den vollen Umsatz und damit auch ihr maximales T_G .

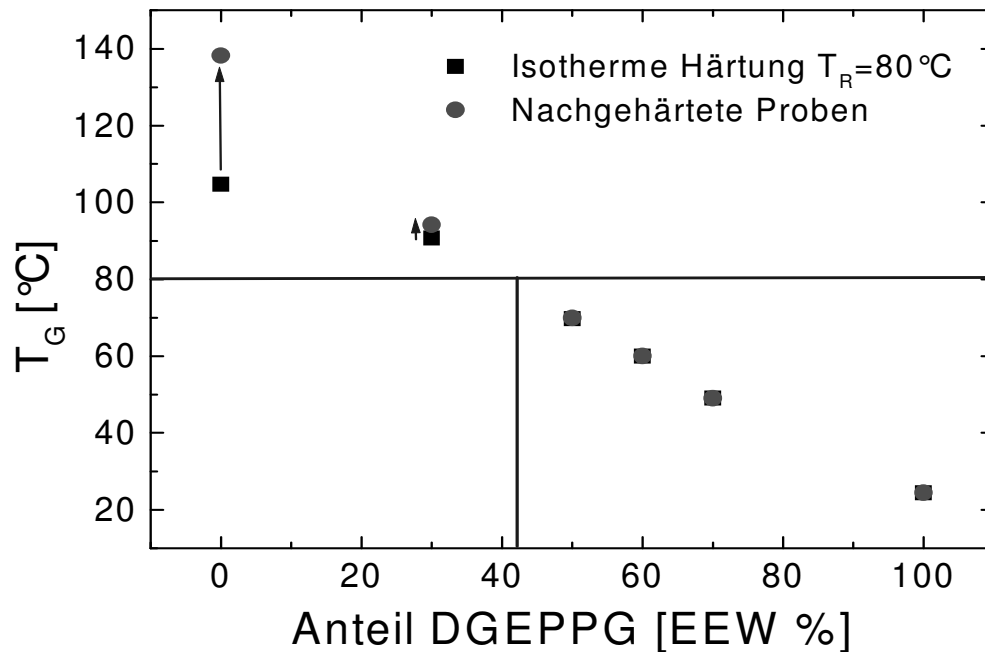


Abbildung 6.18: Endwerte der Glasübergangstemperatur nach isothermer Härtung ($T_R=80^\circ\text{C}$) und nach vollständiger Aushärtung (Nachhärtung bei 160°C) für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI mit verschiedenen Verhältnissen von DGEBA:DGEPPG

Zur Beschreibung des Verlaufes der Glasübergangstemperatur während der Reaktion mit der DiBenedetto Gleichung (Gleichung 2.21) sind die gemessenen T_G -Verläufe in *Abbildung 6.19* als Funktion des Umsatzes dargestellt. Außerdem sind nach der DiBenedetto Gleichung berechneten Modellkurven gezeigt. Die Berechnung nach Gleichung 2.21 erfolgt mit den Glasübergangstemperaturen der Monomermischungen $T_{G,0}$ und den Glasübergangstemperaturen für die vollständig ausgehärteten Systeme $T_{G,1}$. Als Wert für λ wird, wie schon für die Abhängigkeit von T_G von der Reaktionstemperatur, $\lambda = 0,49$ verwendet. Die Proben mit 50, 70, 100 EEW % DGEPPG, d.h. die Systeme, die nicht während der Reaktion verglasen, lassen sich hervorragend mit Gleichung 2.21 beschreiben. Für das reine DGEBA System (0 EEW % DGEPPG) und für das System mit 10 EEW % DGEPPG zeigt sich auch hier wieder ein Abweichen im der Modellkurven von den gemessenen T_G -Verläufen im Bereich des Einsetzens der Diffusionskontrolle.

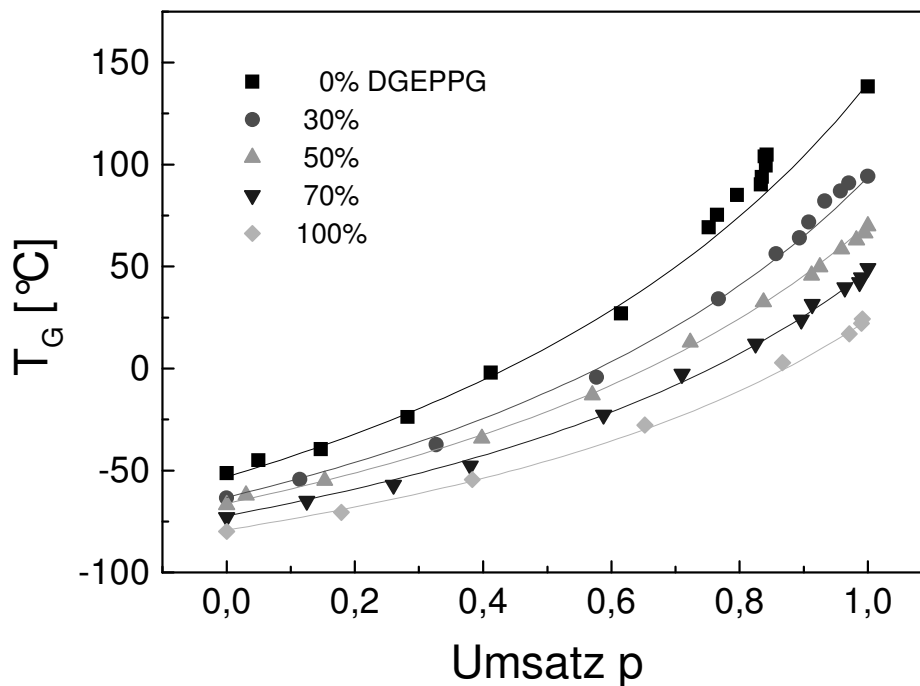


Abbildung 6.19: Entwicklung der Glasübergangstemperatur als Funktion des Umsatzes für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI mit verschiedenen Anteilen der Harzkomponente DGEPPG; die eingezeichneten Kurven sind nach Gleichung 2.21 berechnet.

Der Vergleich der Messdaten mit nach Gleichung 6.4 berechneten Modellkurven ist in *Abbildung 6.20* gezeigt. Dabei ist der Umsatz wieder auf den Endumsatz der isothermen Härtung normiert und statt des Wertes der Glasübergangstemperatur des ausgehärteten Systems der Endwert der isothermen Härtung zur Berechnung herangezogen worden. Wie schon bei den verschiedenen Härtungstemperaturen zeigt sich auch hier, dass in dieser Darstellung der Einfluss der Diffusionskontrolle eliminiert werden kann.

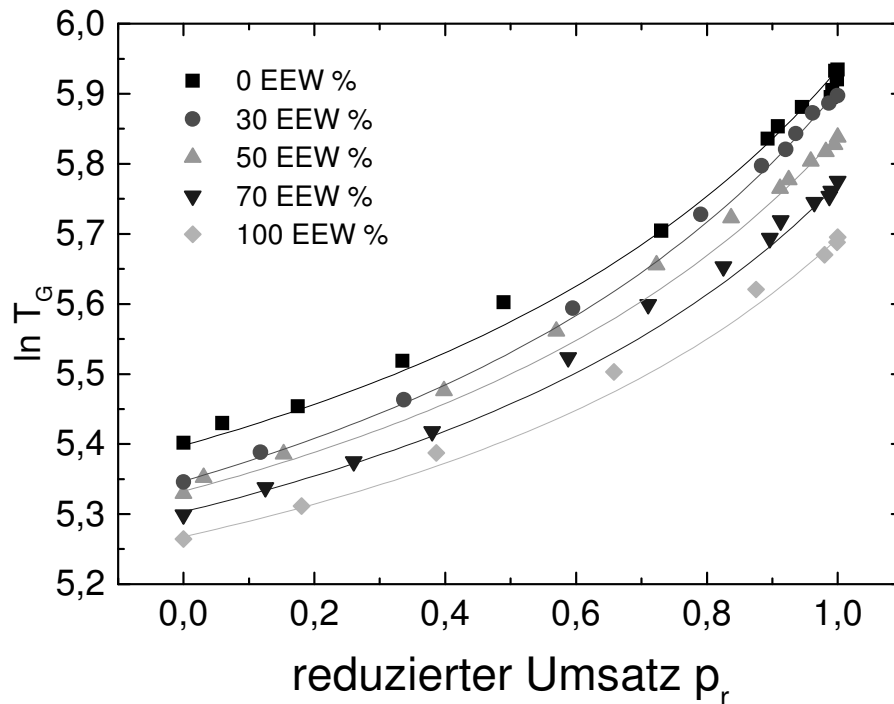


Abbildung 6.20: $\ln T_G$ als Funktion des reduzierten Umsatzes für verschiedene Anteile der Harzkomponente DGEPPG; die eingezeichneten Kurven sind nach der modifizierten Venditti-Gillham Gleichung 6.4 berechnet.

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen von der Reaktionszeit bzw. vom Umsatz werden einerseits zur Berechnung des Endumsatzes p_{end} (Gleichung 2.24) und zum anderen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Relaxationszeiten (Gleichung 2.84) benötigt. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen zeigen, dass die Beschreibung der T_G -Umsatz Daten mithilfe der DiBenedetto Gleichung (2.21) für Systeme, die nicht während der Reaktion verglasen, d.h. deren Endwert von T_G unterhalb der isothermen Härtungstemperatur liegen, sehr gut möglich ist. Der Einfluss der einsetzenden Diffusionskontrolle für Systeme, die während der Reaktion verglasen, lässt sich dahingegen besser mit der modifizierten Venditti-Gillham Gleichung 6.4 beschreiben. Die zur Beschreibung der T_G -Umsatz Kurven verwandten Daten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Anteil DGEPPG [EEW %]	T _{cure} [°C]	T _{G,0} [°C]	T _{G,1} [°C]	T _{G,end} (T _{cure}) [°C]	λ
0	70	-50	140	93	0,49
0	80	-50	140	105	0,49
0	90	-50	140	119	0,49
0	100	-50	140	125	0,49
0	110	-50	140	136	0,49
30	80	-63	94	91	0,49
50	80	-66	71	71	0,49
70	80	-72	48	48	0,49
100	80	-79	24	24	0,49

Tabelle 6.1: Für die Berechnung von T_G-Umsatz Kurven nach Gleichung 2.21 und 6.4 verwandten Daten für verschiedene Härtungstemperaturen und Zusammensetzungen

6.3 Reaktionsschwindigkeit

6.3.1 Temperaturabhängigkeit

Abbildung 6.21 zeigt die - wie in Kapitel 4.5 beschrieben - durchgeführten Messungen der Volumenschwindung während der isothermen Aushärtung des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g) für drei Härtungstemperaturen. Es zeigt sich, dass die Schwindungs-Zeit-Kurven ähnlich verlaufen wie der Umsatz als Funktion der Reaktionszeit. D.h. die Reaktion und damit die Volumenabnahme verlaufen umso schneller, je höher die Reaktionstemperatur ist. Genau wie bei der Umsatzbestimmung werden auch hier die Maximalwerte der Schwindung nicht erreicht, da die Proben vorher verglasen.

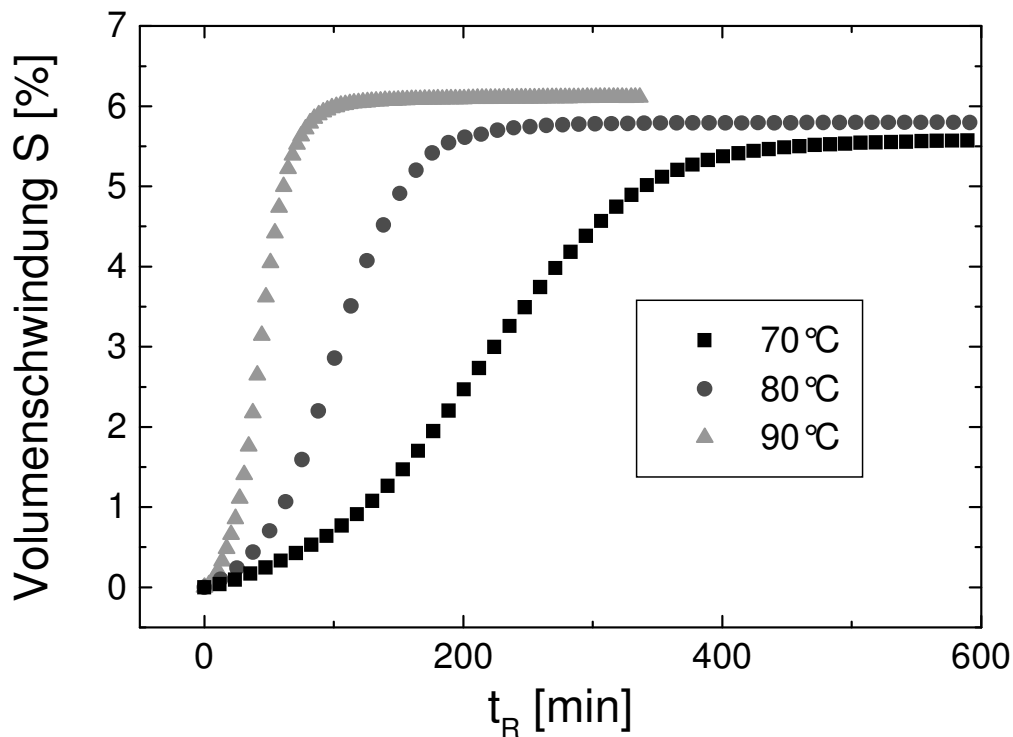


Abbildung 6.21: Volumenschwindung als Funktion der Reaktionszeit (DGEBA:HHPA:2,4-EMI, 120g:100g:1,2g) für Reaktionstemperaturen von 70, 80 und 90 °C

Die Darstellung der Reaktionsschwindung für unterschiedliche Reaktionstemperaturen als Funktion des Umsatzes p ist in *Abbildung 6.22* gezeigt. Man erkennt, dass der in Gleichung 2.31 postulierte lineare Zusammenhang zwischen Umsatz und Schwindung bis zu Umsätzen von etwa 70% erfüllt ist. Danach weichen die Schwindungsverläufe vom linearen Verlauf ab, die Schwindung nimmt jetzt weniger stark zu als der Umsatz. Offenbar hängt dieses Verhalten mit der Verglasung der Systeme während der Reaktion zusammen. Eine genauere Diskussion erfolgt später bei der Betrachtung der Zusammensetzungsabhängigkeit der Schwindungs-Umsatz-Kurven, da dort sowohl Systeme, die während der Reaktion verglasen, als auch solche, die nicht verglasen, betrachtet werden können.

Betrachtet man den Endwert der Schwindung bei der isothermen Reaktion so steigt dieser linear mit dem erreichten Endumsatz an (Kasten in *Abbildung 6.22*).

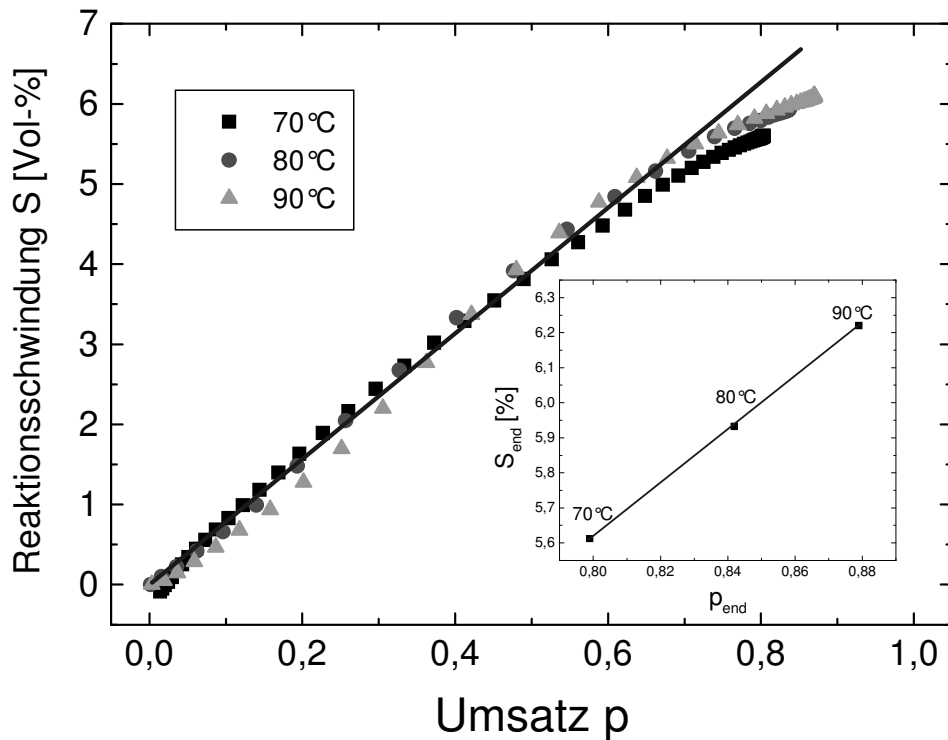


Abbildung 6.22: Volumenschwindung als Funktion des Umsatzes (DGEBA:HHPA:2,4-EMI, 120g:100g:1,2g) für Reaktionstemperaturen von 70, 80 und 90°C; das Inset zeigt den Endwert der Schwindung als Funktion des Endwertes des Umsatzes für die drei Härtungstemperaturen

Für Gleichung 2.31 ergibt sich aus den Endwerten in *Abbildung 6.22*:

$$S(p) = S(p=1) \cdot p \quad \text{mit} \quad S(p=1) = 0,072. \quad (6.6)$$

6.3.2 Zusammensetzungsabhängigkeit

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Reaktionsschwindung für unterschiedliche Anteile der Harzkomponente DGEPPG (*Abbildung 6.23*), so zeigt sich wieder ein ähnliches Verhalten wie bei den Umsatz-Zeit-Kurven. Die Kinetik verlangsamt sich etwas mit zunehmendem Anteil an DGEPPG.

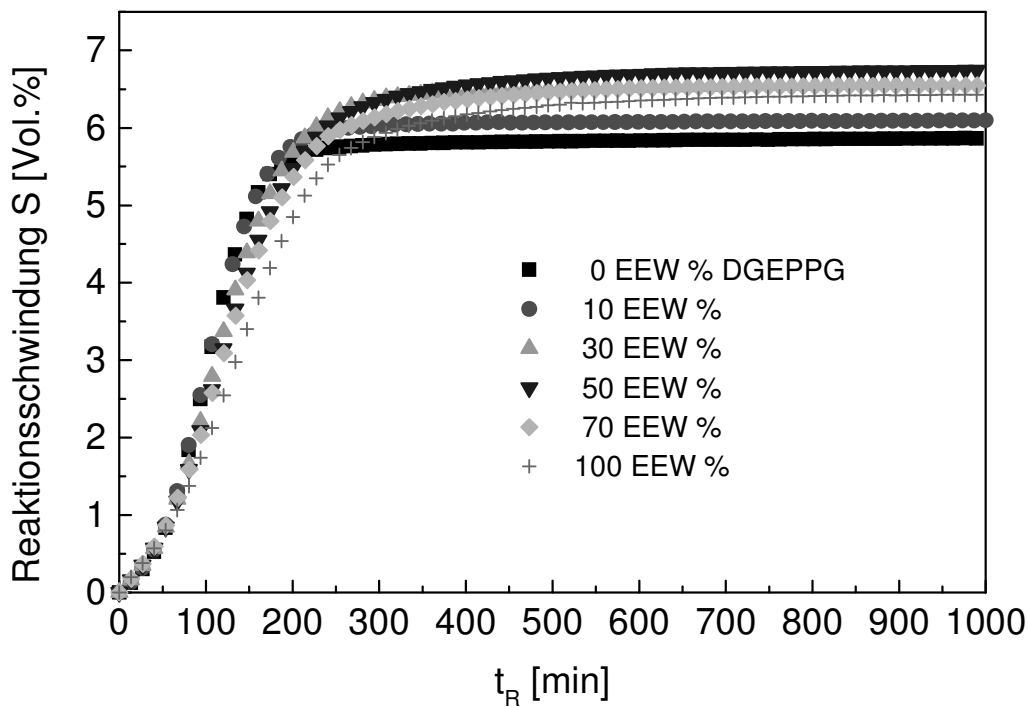


Abbildung 6.23: Volumenschwindung als Funktion der Reaktionszeit für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI mit unterschiedlichen Anteilen DGEPPG; isotherme Reaktionstemperatur $T_R=80^\circ\text{C}$

Betrachtet man die Endwerte der Schwindung (Abbildung 6.24a), so steigen diese bis zu einem Anteil an DGEPPG von 50 EEW % und fallen dann wieder ab. Der Anstieg ist dabei - analog zu dem Anstieg für steigende Reaktionstemperaturen (Abbildung 6.22) - im Erreichen unterschiedlicher Endumsätze (Proben mit 0, 10 und 30 EEW % DGEPPG verglasen während der Härtung) begründet. Um das anschließende Abfallen der Schwindungswerte mit steigendem DGEPPG Anteil zu verstehen, empfiehlt es sich, die Schwindungswerte bei einem konstanten Wert des Umsatzes zu betrachten. Dadurch lässt sich der Effekt unterschiedlicher Endumsätze eliminieren. Dies ist in Abbildung 6.24b zu sehen. Als Referenzumsatz wurde der Endumsatz des reinen DGEBA/HHPA/2,4-EMI ($p=0,84$) genommen. Es zeigt sich, dass zusätzlich zur bereits diskutierten Abhängigkeit des Endwertes der Schwindung vom erreichten Umsatz auch eine annähernd lineare Abhängigkeit der Schwindung von der Zusammensetzung des Systems besteht. Bei gleichem Umsatz zeigt das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI um etwa 0,5 Vol.-% höhere Schwindungswerte als das System DGEPPG/HHPA/2,4-EMI.

Dies deutet auf kleinere Netzwerkmaschen des DGEPPG Systems gegenüber dem DGEBA System hin.

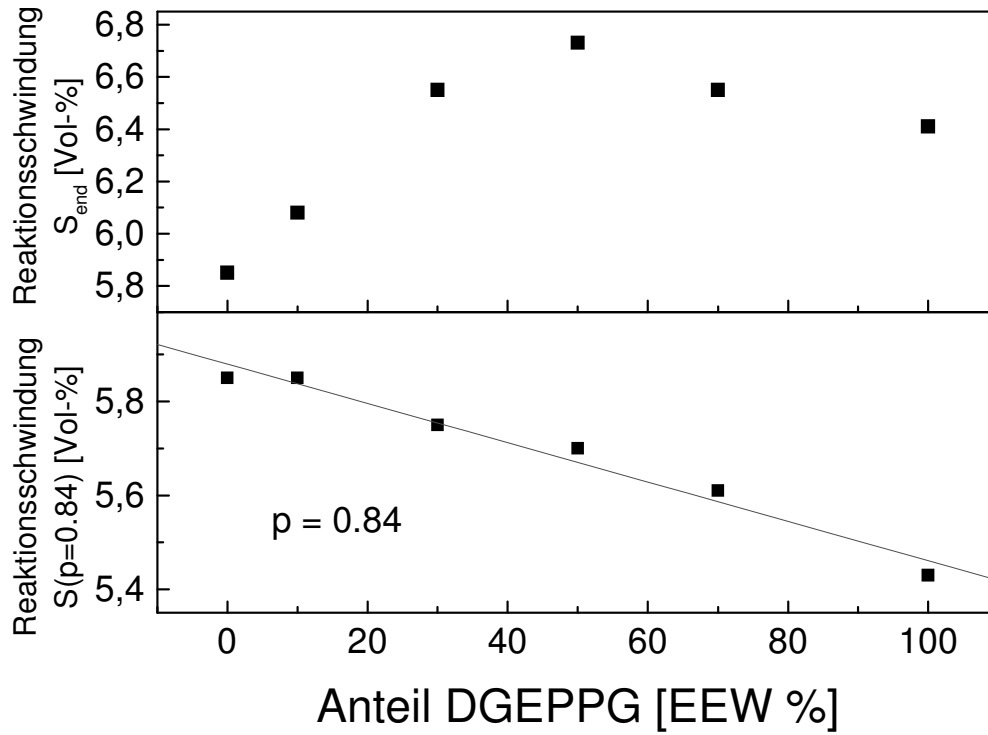


Abbildung 6.24: a) Endwert der Reaktionsschwindung für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI ($T_R=80^\circ\text{C}$) für verschiedene DGEPPG Anteile
b) Reaktionsschwindung bei $p=0,84$ für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI ($T_R=80^\circ\text{C}$) für verschiedene DGEPPG Anteile

Der Zusammenhang zwischen Schwindung und Umsatz für verschiedene Anteile der DGEPPG Komponente ist in *Abbildung 6.25* dargestellt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurden die einzelnen Datensätze um konstante Schwindungsbeträge von 1 Vol.% verschoben. Es zeigen sich für alle Systeme zwei lineare Abschnitte, von denen der erste eine höhere Steigung, der zweite eine niedrigere Steigung aufweist. Der Übergang liegt bei Umsätzen zwischen 30% (0 EEW % DGEPPG) und 60% (100 EEW % DGEPPG).

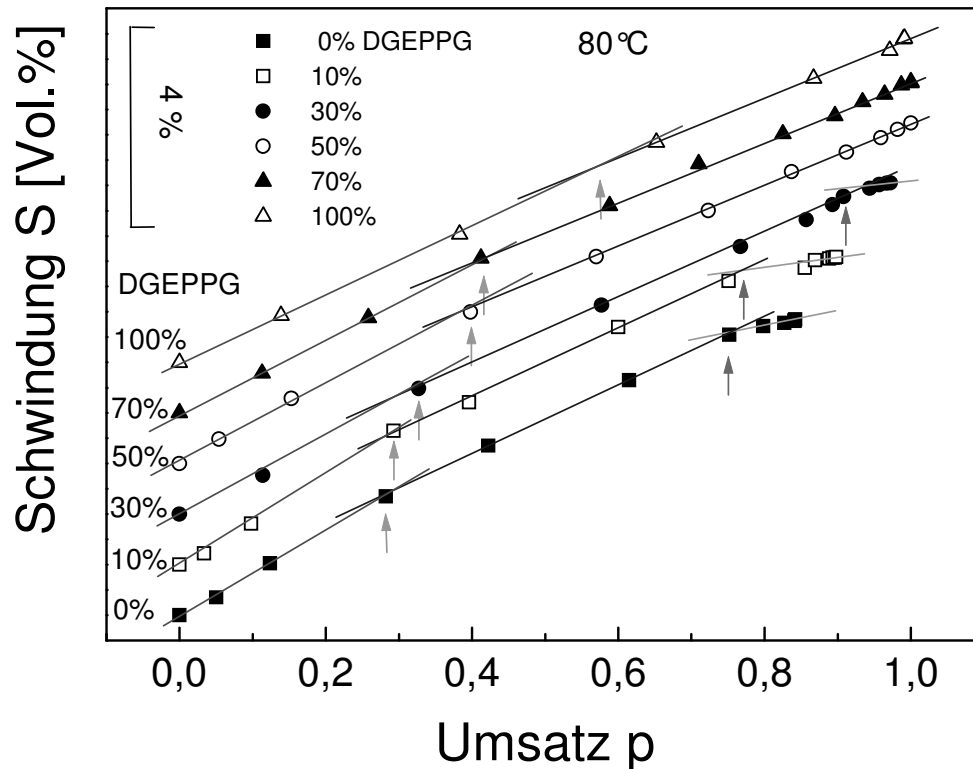


Abbildung 6.25: Volumenschwindung als Funktion des Umsatzes (DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI) für unterschiedliche Anteile der Harzkomponente DGEPPG (in EEW %)

Dieses Verhalten (in Abbildung 6.25 mit Pfeilen angedeutet) lässt sich mit der Gelbildung korrelieren (siehe Abbildung 6.37). Für die Systeme mit 0, 10 und 30 EEW % DGEPPG zeigt sich außerdem- wie bereits für die Schwindungs-Umsatz-Abhängigkeit für verschiedene Härtungstemperaturen beobachtet- ein Abweichen der Messdaten vom linearen Verlauf. Für diese Systeme nimmt die Schwindung weniger stark mit dem Umsatz zu, als nach Gleichung 2.31 erwartet. Die Systeme mit 50, 70 und 100 EEW % DGEPPG zeigen diesen Effekt nicht. Da gerade die Systeme, die während der isothermen Reaktion bei $T_R=80^\circ\text{C}$ verglasen, dieses Abweichen vom linearen Verlauf zeigen, während die Systeme mit höherem DGEPPG Anteil, die nicht verglasen, auch kein Abweichen vom linearen Verhalten zeigen, liegt es nahe, diesen Effekt auf die Verglasung während der Reaktion zurückzuführen. Dies bedeutet, dass durch die Verglasung neu entstehende Bindungen mit einer geringeren Volumenabnahme

verbunden sind. Das System kann aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Polymerketten nicht mehr in den Gleichgewichtszustand relaxieren.

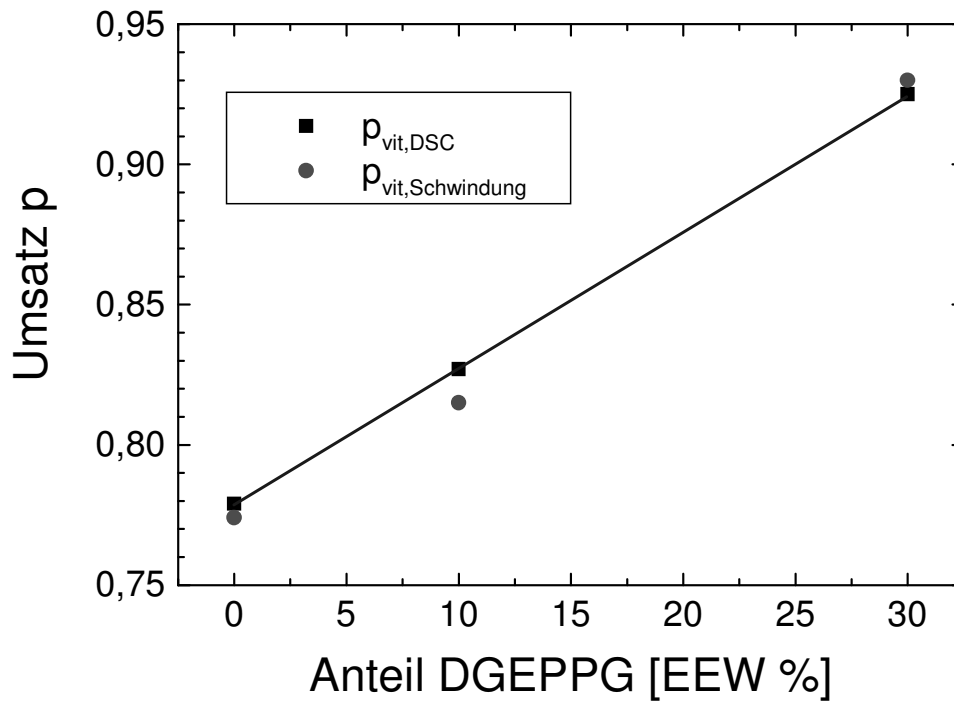


Abbildung 6.26: Vergleich des kalorimetrisch bestimmten Umsatzes bei der Verglasung ($T_G=T_R$) mit dem Umsatz, bei dem die Schwindungs-Umsatzkurven von dem linearen Verlauf abweichen, für Systeme mit 0, 10 und 30 EEW % DGEPPG

Ein Vergleich der Umsätze, bei denen die Schwindungs-Umsatz-Kurven vom linearen Verhalten abweichen, mit den kalorimetrisch bestimmten Umsätzen, bei denen die Verglasung einsetzt, d.h. bei denen die Glasübergangstemperatur gleich der Härtungstemperatur ist, ist in *Abbildung 6.26* zu sehen. Es zeigt sich ein annähernd linearer Anstieg des Umsatzes bei der Verglasung mit dem Anteil der DGEPPG Komponente und eine im Rahmen der Mess- und Ablesefehler gute Übereinstimmung zwischen den kalorimetrisch bestimmten Umsätzen bei der Verglasung und den sich aus den Schwindungs-Umsatz Kurven ergebenden Umsatzwerten.

6.4 Thermische Längenausdehnung

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten wurden vollständig ausgehärtete Probenstäbe verwandt. Die Änderung der Probenlänge wurde dabei mittels des DMA vermessen. Dazu wurden die Proben mit einer Rate von 1K/min aufgeheizt und der Abstand der Halterungen am DMA so nachgefahren, dass die Proben kräftefrei bleiben. *Abbildung 6.27* zeigt eine solche Messung der Probenlänge und des resultierenden linearen Ausdehnungskoeffizienten.

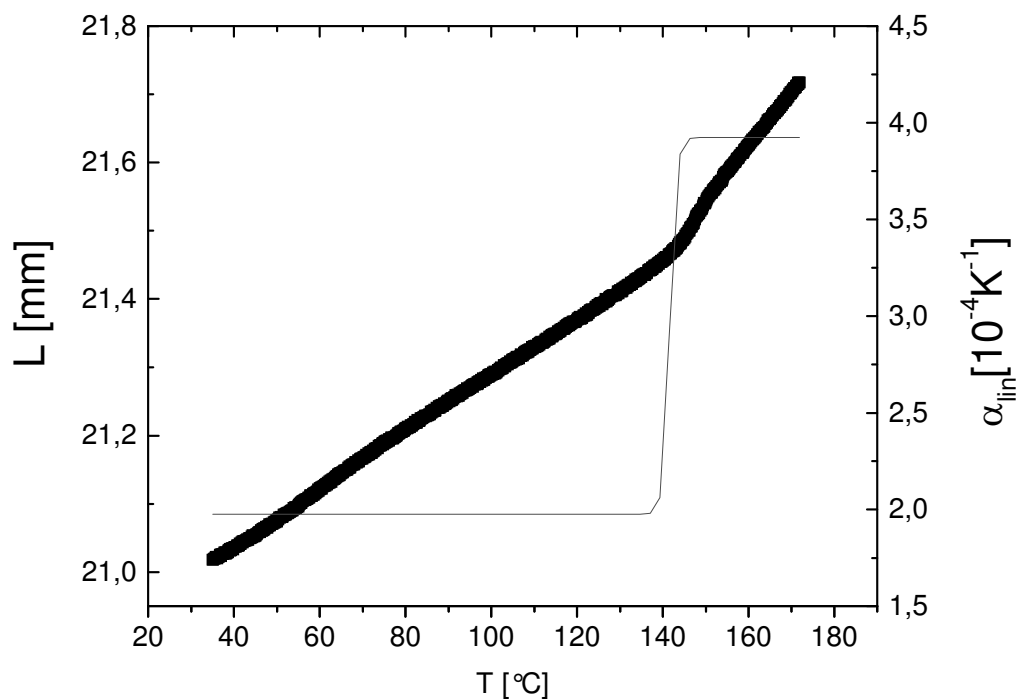


Abbildung 6.27: Längenänderung und resultierender linearer Ausdehnungskoeffizient einer Epoxidharzprobe während der Aufheizens von 30 auf 160 °C mit einer Rate von 1K/min

Man erkennt, dass sich die Probenlänge zunächst linear mit der Temperatur ändert und dann im Bereich des Glasübergangs einen Knick aufweist. Oberhalb der Glasübergangstemperatur steigt die Probenlänge linear, jedoch mit größerer Steigung. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ergibt sich aus der Probenlänge zu

$$\alpha_{lin} = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T}. \quad (6.7)$$

Er ist im Glaszustand etwa halb so groß wie im Gummizustand.

Betrachtet man die Werte des linearen Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Anteile der flexiblen Harzkomponente DGEPPG (*Abbildung 6.28*), so zeigt sich, dass alle Systeme im Rahmen der Messgenauigkeit unterhalb der Glasübergangstemperatur und oberhalb jeweils ähnliche Werte besitzen. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Längenänderung ist es also ausreichend, für den Glaszustand und den Gummizustand jeweils einen festen Wert des Ausdehnungskoeffizienten für die nachfolgenden Simulationen zu berücksichtigen.

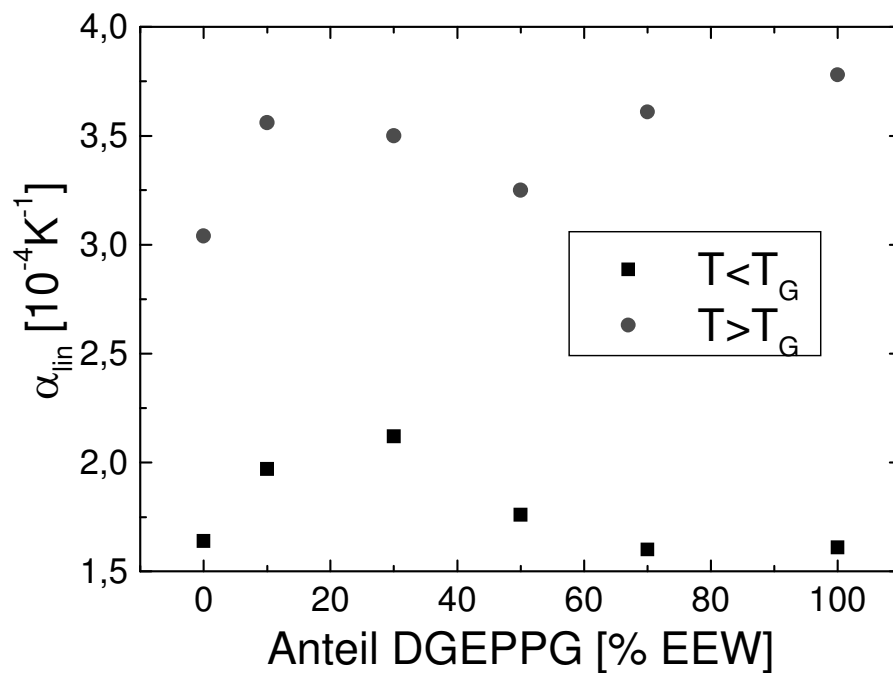


Abbildung 6.28: Werte des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur für vollständig ausgehärtete Proben mit unterschiedlichem Anteil der Harzkomponente DGEPPG

Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten während einer isothermen Reaktion ist in *Abbildung 6.29* der Volumenausdehnungskoeffizient als Funktion des Reaktionsumsatzes gezeigt (aus [24]). Der reaktionszeitabhängige Volumenausdehnungskoeffizient wird bestimmt, indem während einer Schwindungsmessung eine sich periodisch ändernde Härtungstemperatur mit einer Amplitude von $0,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Periode von 1000 s in der Probe erzeugt wird. Die durchschnittliche Härtungstemperatur beträgt $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dabei zeigt sich eine zunächst langsame Abnahme des Volumenausdehnungskoeffizienten mit dem Umsatz und dann eine rapide Abnahme im Bereich der Verglasung des Systems. Die in *Abbildung 6.29* eingezeichnete Kurve beschreibt qualitativ den modellhaften Verlauf nach Gleichung 2.116. Zunächst ändert sich der Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten linear mit dem Umsatz. Verglast das System, so erfolgt der Übergang von dem Ausdehnungskoeffizienten des gummielastischen Materials zu dem Ausdehnungskoeffizienten des verglasten Materials. Im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigen also die gemessenen Daten die Annahme aus Gleichung 2.116.

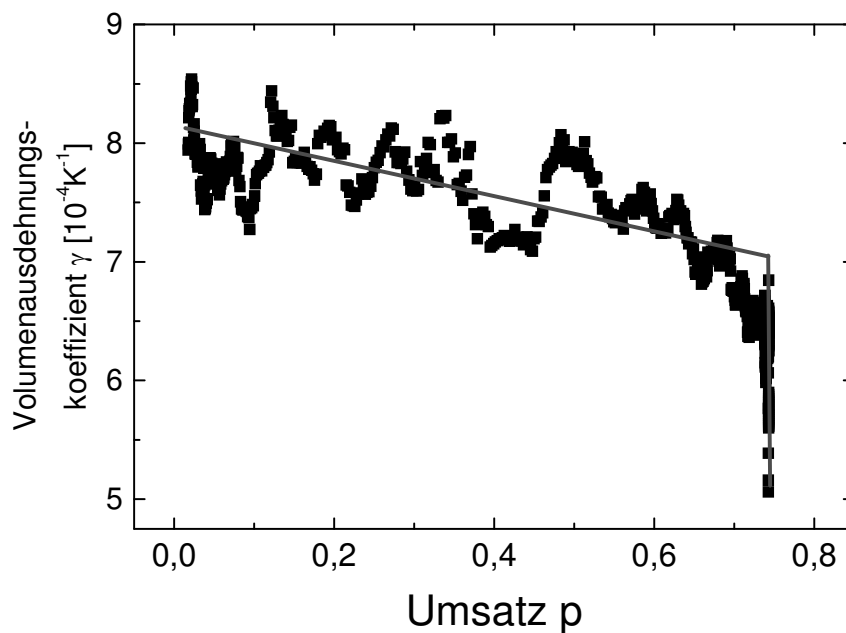


Abbildung 6.29: Änderung des Volumenausdehnungskoeffizienten des Systems DGEBA/ HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g) während einer isothermen Härtung bei 70°C als Funktion des Umsatzes

6.5 Gelpunkt

Die Bestimmung des Gelpunktes für vernetzende Epoxidsysteme ist wichtig, da der Gelpunkt den Zeitpunkt markiert, ab dem sich ein System wie ein Festkörper verhält und deshalb in der Lage ist, mechanische Spannungen aufzubauen. Im Folgenden sollen daher zunächst die in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Gelpunktes näher betrachtet und danach die Abhängigkeit der Gelierung von Reaktionstemperatur und Zusammensetzung des Epoxidsystems untersucht werden.

6.5.1 Bestimmung des Gelpunktes

Abbildung 6.30 zeigt den Real- und den Speicheranteil G' und G'' sowie den Betrag der komplexen Viskosität η^* aus einem dynamisch-mechanischen Experiment für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g) bei einer Reaktionstemperatur von $T_R = 80^\circ\text{C}$. Zu Beginn der Reaktion (bis etwa $t_R = 60\text{ min}$) ist die Probe so niederviskos, dass man sich außerhalb des Messbereiches des Kraftaufnehmers des Rheometers befindet. Nach etwa 60 min lässt sich ein Anstieg in G' und G'' erkennen. Dabei ist zunächst G'' größer als G' , d.h. die viskosen Eigenschaften der Probe sind dominant und es wird mehr Energie von System dissipiert als gespeichert. Bei $t_R = 75\text{ min}$ schneiden sich G' und G'' , jetzt ist die dissipierte Energie gleich der gespeicherten. Danach ist G' größer als G'' , jetzt ist der gespeicherte Anteil der Energie größer als der dissipierte. Vergleicht man diesen Zeitpunkt mit dem Anstieg der Viskosität während der Reaktion (*Abbildung 6.30*), so zeigt sich, dass diese wesentlich später, nämlich bei $t_R = 113\text{ min}$, divergiert. Wie in Kapitel 2.3.4 erläutert lässt sich offenbar das Kriterium $G'=G''$ für dieses Epoxidsystem nicht anwenden. Zur Überprüfung des Kriteriums der Frequenzunabhängigkeit von $\tan \delta$ am Gelpunkt (Gleichung 2.38) ist in *Abbildung 6.31* der Verlauf des Verlustwinkels während der Reaktion für Frequenzen zwischen 20 Hz und 60 Hz gezeigt. Man erkennt, dass zunächst der Wert von $\tan \delta$ umso höher ist, je höher die Messfrequenz ist. Bei $t_R = 115\text{ min}$ schneiden sich jedoch alle zu unterschiedlichen Frequenzen gehörenden Kurven in einem Punkt. Nach Gleichung 2.38 ist hier der Verlustwinkel frequenzunabhängig und es gilt:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right). \quad (2.38)$$

Der Wert von $\tan \delta$ an diesem Punkt ist 0,91. Daraus ergibt sich $n = 0,58$.

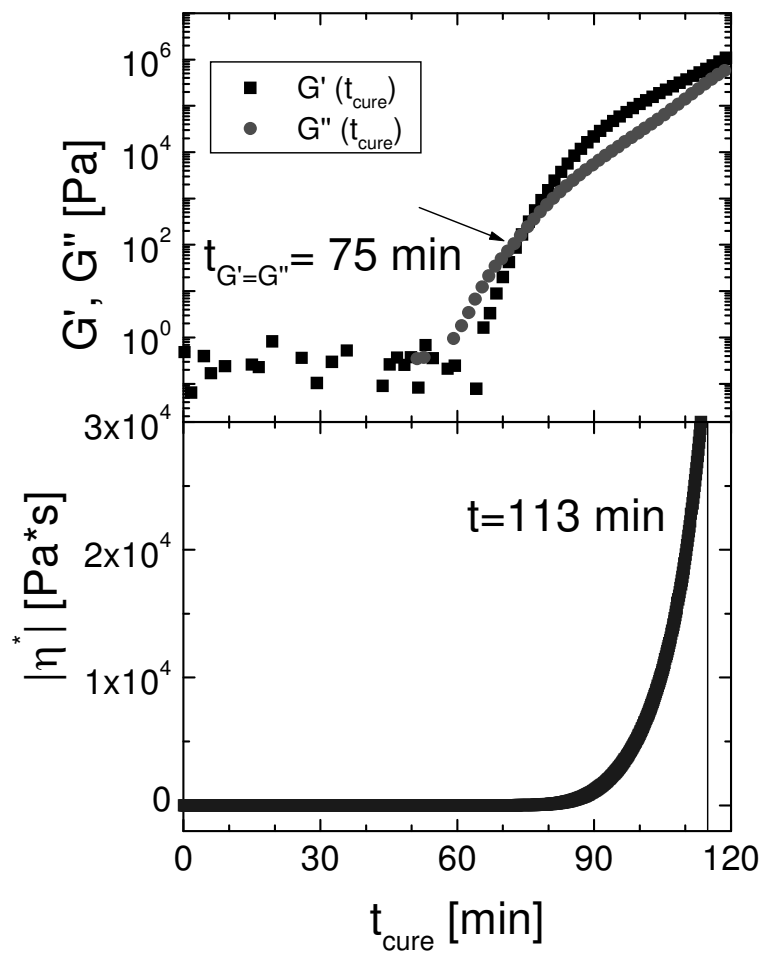


Abbildung 6.30: G' , G'' und $|\eta^*|$ während der Härtung ($T_R=80^\circ\text{C}$) des Systems DGEBA/ HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g); die Messfrequenz beträgt $\omega = 20 \text{ rad/s}$.

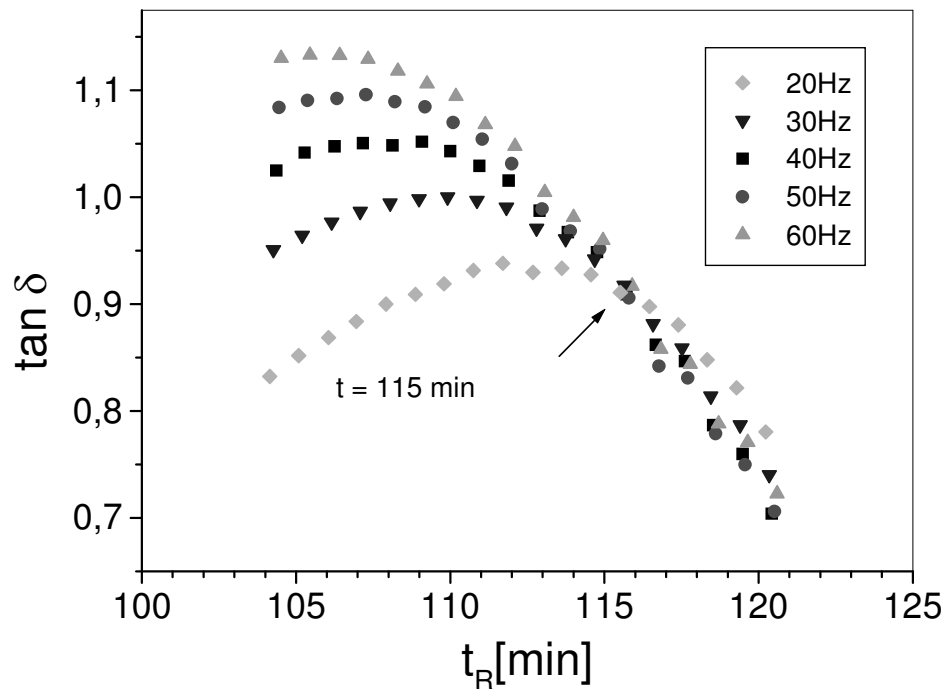


Abbildung 6.31: $\tan \delta$ während der isothermen Reaktion ($T_R=80^\circ\text{C}$) des Systems DGE-BA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g) für Messfrequenzen zwischen 20 und 60 Hz

Nach Gleichung 2.39 folgen der Real- und der Verlustanteil des dynamischen Schubmoduls am Gelpunkt einem Potenzgesetz $G' \propto G'' \propto \omega^n$. Abbildung 6.32 zeigt G' und G'' als Funktion der Messfrequenz für Härtingszeiten von 110, 115 und 120 min. Dabei steigt vor der Gelierung ($t_R = 110 \text{ min}$) der Verlustanteil G'' stärker als der Speicheranteil. Dieses Verhalten ist typisch für eine viskose Flüssigkeit. Nach der Gelierung ($t_R = 120 \text{ min}$) steigt dann, typisch für einen Festkörper, der Speicheranteil stärker mit der Frequenz an. Am Gelpunkt sind G' und G'' parallel, d.h. das System verhält sich nicht mehr wie eine Flüssigkeit, aber auch noch nicht wie ein Festkörper. Aus den Steigungen von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ bei $t_R = 115 \text{ min}$ ergeben sich Werte für den Exponenten n von 0,56 und 0,59, d.h. das System befindet sich in der Nähe des Gelpunktes. Diese stimmen im Rahmen des Messfehlers sehr gut mit dem nach Gleichung 2.38 bestimmten Wert überein, so dass sich für den kritischen Exponenten dieses Systems am Gelpunkt ein Wert von $n = 0,58 \pm 0,02$ ergibt. Dieser Wert liegt zwischen den

von Verzweigungstheorie ($n = 0,5$) und Perkolationstheorie ($n = 0,66$) vorhergesagten Werten und liegt im Bereich der Werte, die für vergleichbare Epoxidsysteme gefunden wurden [87].

Zusammenfassend lässt sich hier sagen, dass die Bestimmung des Gelpunktes für dieses System sowohl über das Kriterium der divergierenden Viskosität als auch über das Kriterium der Frequenzunabhängigkeit des Verlustwinkels möglich ist. Das Kriterium des Kreuzungspunktes von G' und G'' ist nur dann gültig, wenn n gleich 0,5 ist, da hier $\tan \delta = 1$ gilt und das Kriterium der Frequenzunabhängigkeit von $\tan \delta$ mit dem Schnittpunkt von G' und G'' zusammenfällt. Da für dieses System $n=0,58$ ist, kann die Bedingung $G'=G''$ nicht als Definition des Gelpunktes benutzt werden.

Im Folgenden soll die Abhängigkeit des Gelpunktes von verschiedenen Härtungstemperaturen und Anteilen der Harzkomponente DGEPPG untersucht werden. Die Gelpunkte wurden dazu aus Viskositätsmessungen bestimmt.

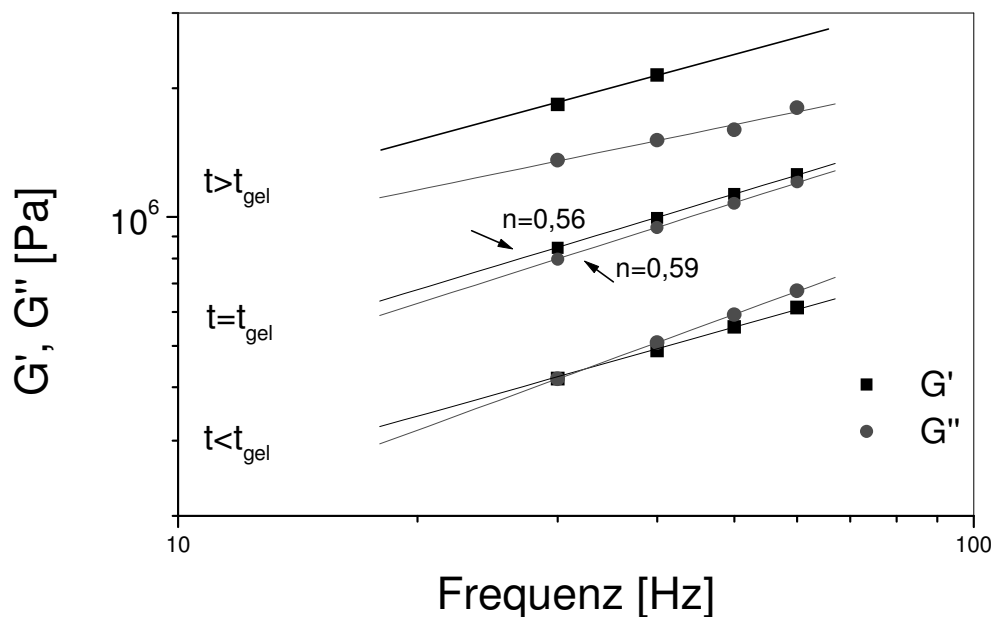


Abbildung 6.32: Verlust- und Speicheranteil des komplexen Schubmoduls als Funktion der Messfrequenz für Reaktionszeiten von 110, 115 und 120 min während der isothermen Reaktion ($T_R=80^\circ\text{C}$) des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g)

6.5.2 Temperaturabhängigkeit des Gelpunktes

Abbildung 6.33 zeigt den Betrag der dynamischen Viskosität während der Härtung des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g) für verschiedene Härtungstemperaturen. Die Daten für alle Härtungstemperaturen zeigen zu Beginn der Reaktion das Verhalten einer niederviskosen Flüssigkeit, d.h. eine niedrige Viskosität. Im Verlaufe der Reaktion kommt es zur Ausbildung von Netzwerkclustern und damit zu einem Anstieg der Viskosität.

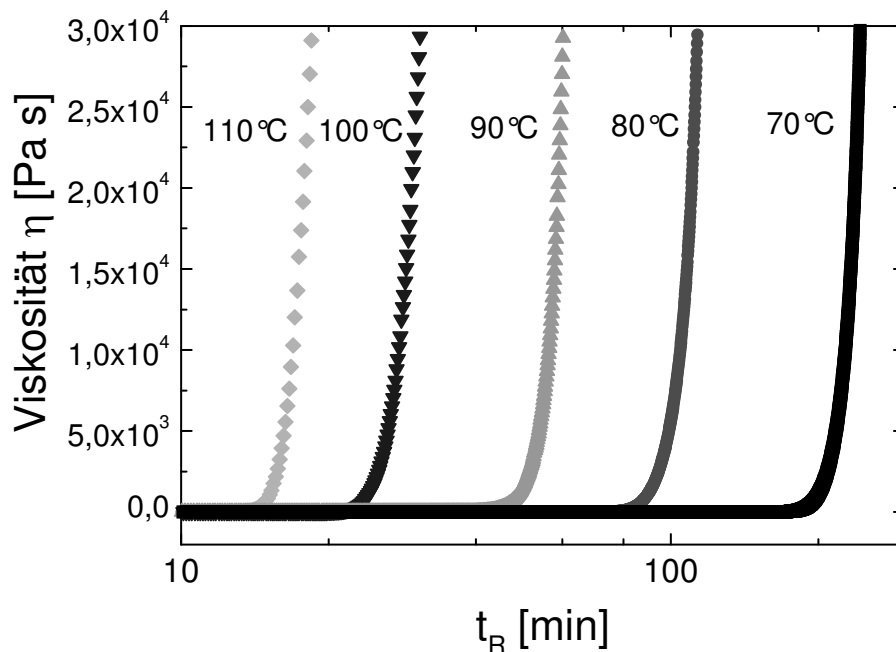


Abbildung 6.33: Betrag der dynamischen Viskosität für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g); gezeigt sind Messkurven für isotherme Reaktionstemperaturen zwischen 70°C und 110°C, die Messfrequenz beträgt 20 rad/s

Im Bereich der Gelierung kommt es dann zu einem schnellen Anstieg der Viskositätswerte. Am Gelpunkt hat sich ein durchgehendes Netzwerk ausgebildet und die Viskosität divergiert. Dabei geliert das System umso eher, je höher die isotherme Reaktionstemperatur ist. Die aus Abbildung 6.33 resultierenden Gelzeiten t_{Gel} sind in Abbildung 6.34 in einem Aktivierungsplot aufgetragen. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von $\log t_{Gel}$ als Funktion von $1/T_R$, d.h. die Gelzeiten folgen einer Arrhenius Gleichung [88][89][90]:

$$\frac{1}{t_{Gel}} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right). \quad (6.8)$$

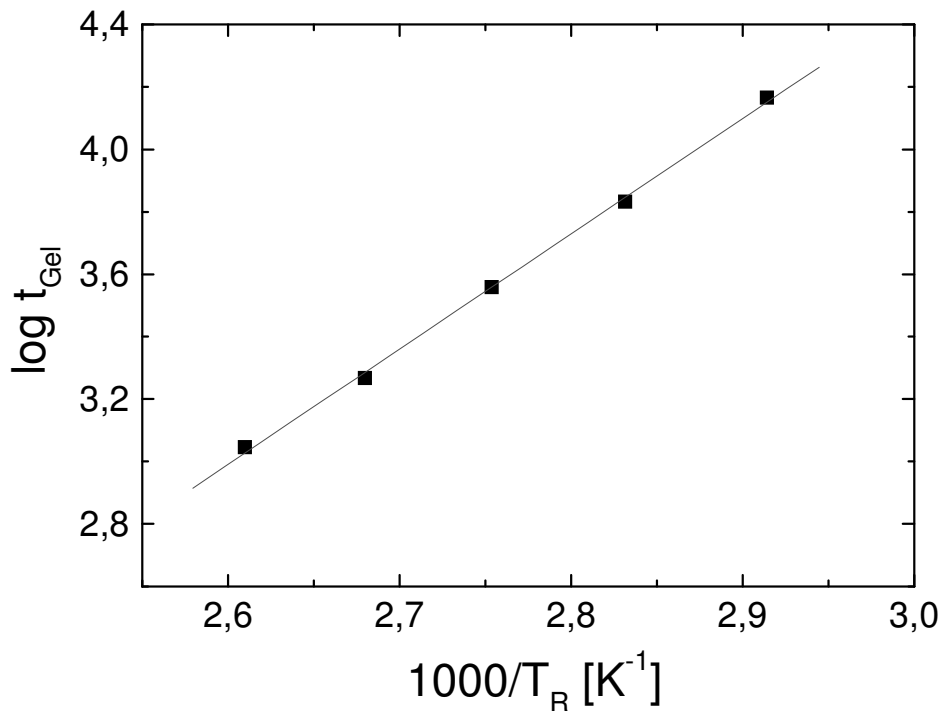


Abbildung 6.34: Aus den Viskositätsmessungen (Abbildung 6.33) resultierende Gelzeiten des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2g) in der Darstellung $\log t_{Gel}$ als Funktion der reziproken Temperatur (Arrhenius-Plot); die Gerade stellt eine Anpassung nach Gleichung 6.8 dar.

Die aus der Anpassung von Gleichung 6.8 an die gemessenen Daten resultierende Aktivierungsenergie ist $E_A = 30,7 \text{ kJ/mol}$. Vergleicht man die zu den Gelzeiten t_{Gel} gehörenden Umsätze p_{Gel} für die unterschiedlichen Härtungstemperaturen (Tabelle 6.2), so zeigt sich, dass die Gelierung unabhängig von der Härtungstemperatur bei einem Umsatz von $p_{Gel} = 0,48 \pm 0,05$ erfolgt. Dies bedeutet, dass die Härtungstemperatur keinen Einfluss auf den Mechanismus der Netzbildung besitzt. Ebenso wie bei der Reaktionskinetik lässt sich die Härtungstemperaturabhängigkeit der Gelbildung durch ein einfaches Arrhenius-Gesetz beschreiben.

T_R [°C]	t_{Gel} [min]	p_{Gel}	Δp_{Gel}
70	243	0,46	$\pm 0,02$
80	113	0,44	$\pm 0,05$
90	60,3	0,48	$\pm 0,05$
100	30,8	0,48	$\pm 0,05$
110	18,5	0,53	$\pm 0,1$

Tabelle 6.2: Gelzeit, Umsatz am Gelpunkt und Fehler in der Umsatzbestimmung des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI (120g:100g:1,2) für Reaktionstemperaturen zwischen 70 und 110°C

6.5.3 Zusammensetzungsabhängigkeit des Gelpunktes

Um den Einfluss des Anteils der Harzkomponente DGEPPG auf die Gelierung zu klären, sind in *Abbildung 6.35* die Viskositätsverläufe während der isothermen Härtung ($T_R=80^\circ\text{C}$) für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI mit unterschiedlichen Anteilen der Harzkomponente DGEPPG dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Viskosität für das reine DGEBA/HHPA/2,4-EMI System früher ansteigt als die für das reine DGEPPG/HHPA/2,4-EMI System. Die resultierenden Gelzeiten sind in *Abbildung 6.36* als Funktion des DGEPPG Anteils dargestellt. Die Gelzeit steigt mit dem Anteil an DGEPPG von 115 min für das System ohne DGEPPG auf 220 min für das System ohne DGEBA. Die in *Abbildung 6.36* eingezeichnete Kurve stellt eine empirische Mischungsregel dar:

$$\frac{1}{t_{Gel}^3} = \frac{\phi_{DGEBA}}{t_{Gel,DGEBA}^3} + \frac{\phi_{DGEPPG}}{t_{Gel,DGEPPG}^3} \quad (6.9)$$

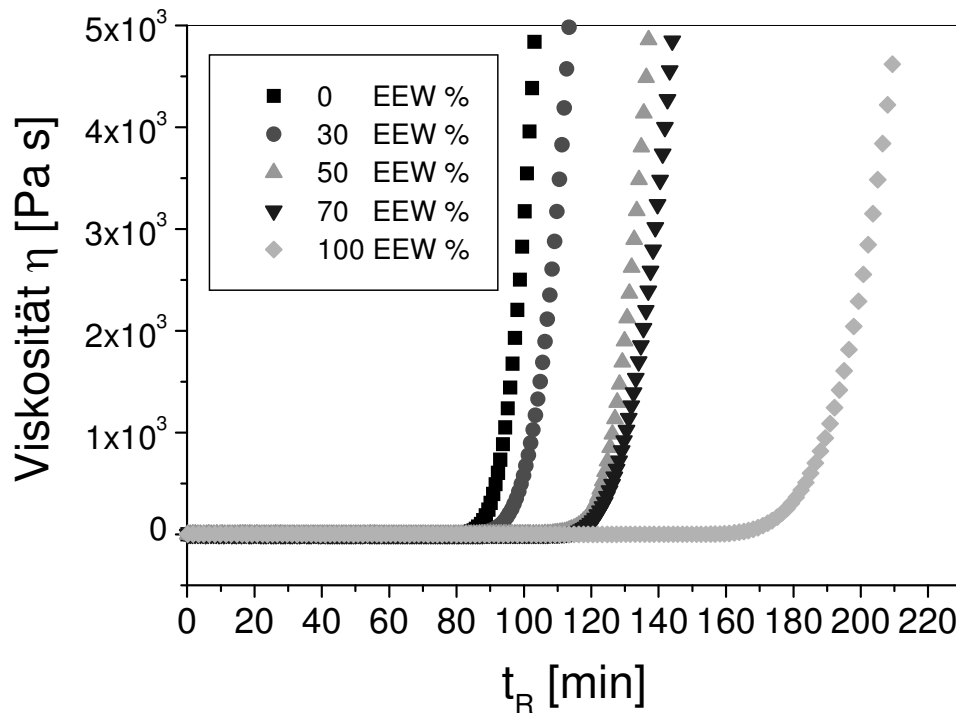


Abbildung 6.35: Betrag der dynamischen Viskosität für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI; gezeigt sind Messkurven für verschiedene Anteile der Harzkomponente DGEPPG; die Messfrequenz beträgt 20 rad/s und die Härtungstemperatur ist 80°C.

Abbildung 6.37 zeigt nun die Umsatzwerte zum Gelierungszeitpunkt. Es zeigt sich, dass der Gelierungsumsatz p_{Gel} linear mit der Gelierungszeit steigt. Dies liegt darin begründet, dass für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI die Reaktionskinetik und damit der Umsatz-Zeit-Verlauf kaum durch den Anteil der Harzkomponente DGEPPG beeinflusst wird, während die Gelbildung mit steigendem DGEPPG Anteil deutlich zu längeren Zeiten verschoben wird (vergleiche Abbildung 6.25). Der Grund dieser Verschiebung des Gelpunktes zu höheren Umsätzen liegt vermutlich im Mechanismus der Netzwerkbildung begründet. Die OH-Gruppe des DGEPPG führt zu einer Kettenübertragung während der Reaktion [39]. Dadurch entstehen im Vergleich zum nur mit der DGEBA-Harzkomponente vernetzten System eine größere Anzahl kleinerer Netzwerkcluster. Da die Ausbildung einer Perkolationpfades zwischen wenigen, großen Clustern wahrscheinlicher ist als zwischen einer größeren Zahl

kleinerer Cluster ($p_{c,DGEPPG} > p_{c,DGEBA}$), verschiebt sich der Gelpunkt mit wachsendem DGEPPG Anteil zu höheren Umsätzen.

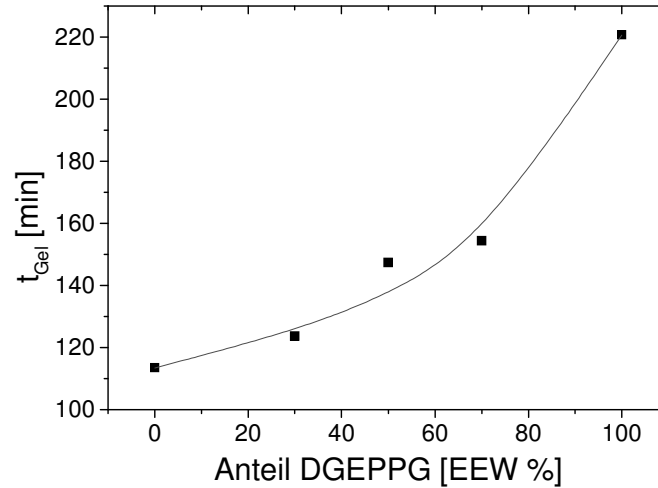


Abbildung 6.36: Gelzeiten des Systems DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI für verschiedene Anteile der Harzkomponente DGEPPG; die eingezeichnete Kurve beschreibt eine empirische Mischungsregel.

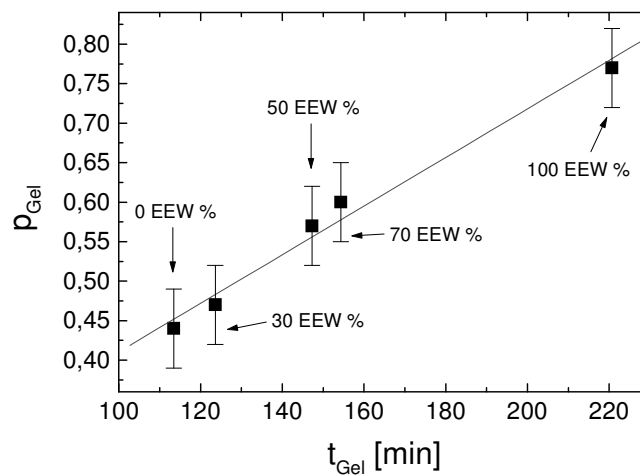


Abbildung 6.37: Kalorimetrisch bestimmter Umsatz p zum Zeitpunkt der Gelierung des Systems DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI mit verschiedenen Anteilen der Harzkomponente DGEPPG; die eingezeichnete Linie stellt eine lineare Anpassung dar.

6.6 Relaxationsverhalten

Zur Beschreibung der Härtungsreaktion ist zunächst zu prüfen, ob die betrachteten Harzsysteme thermorheologisch und chemorheologisch einfach sind. Dazu werden einerseits dynamisch-mechanische Experimente an ausgehärteten, chemisch stabilen Systemen durchgeführt und die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips überprüft. Andererseits werden dynamische Experimente zur reaktionszeit- bzw. Umsatzabhängigkeit der Relaxationszeit durchgeführt und die Gültigkeit der VF-Gleichung für das hier untersuchte System überprüft. Aufgrund des eingeschränkten Frequenzbereiches mechanischer Untersuchungen wurde das Relaxationsverhalten außerdem mit dielektrischer Spektroskopie und TMDSC untersucht.

6.6.1 Zeit-Temperatur-Superposition

Um das thermorheologische Verhalten zu charakterisieren, werden zunächst zeit- und frequenzabhängige Experimente bei verschiedenen Temperaturen an ausgehärteten Proben betrachtet. Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit des Moduls wird ein Deformationssprung γ_0 zur Zeit $t = 0$ angelegt und der zeitabhängige Modul $G(t)$ gemessen. Dieser ist über

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (6.10)$$

direkt mit der Spannung $\sigma(t)$ verknüpft. *Abbildung 6.38* zeigt die Messdaten und die zugehörigen Anpassungen nach Gleichung 2.65 für eine ausgehärtete Probe des Systems DGEBA/HHPA/2,4EMI für Temperaturen zwischen 120 °C und 160 °C. Der sich aus den Anpassungen ergebende Wert für den Exponenten der KWW-Funktion ist $\beta = 0,33 \pm 0,01$.

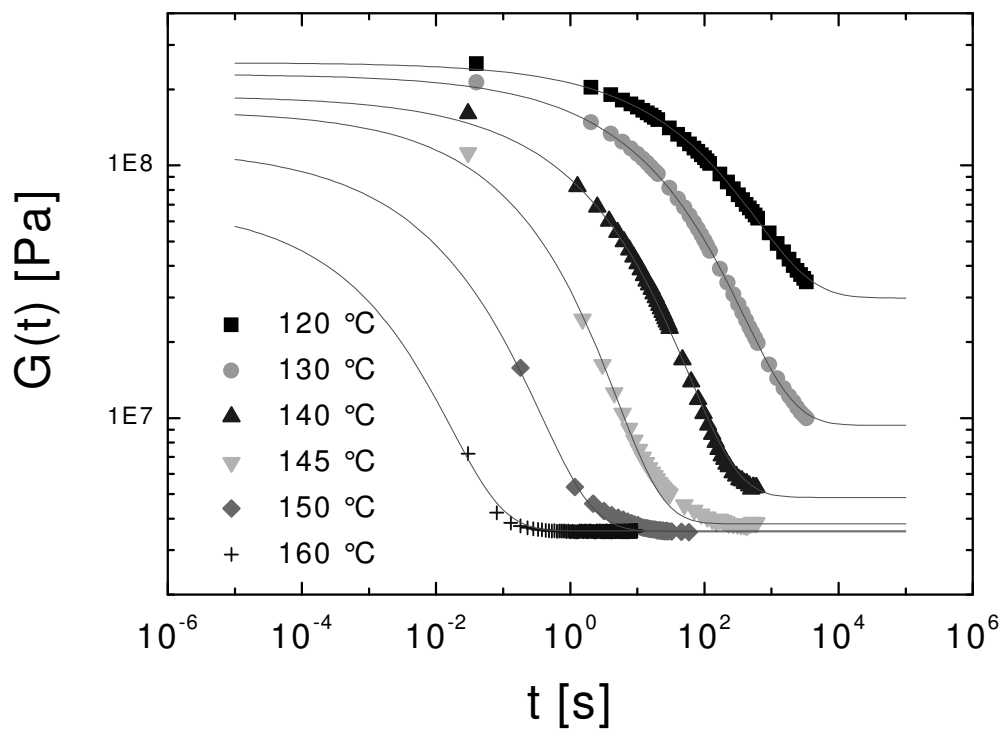


Abbildung 6.38: Zeitabhängiger Modul $G(t)$ für verschiedene Temperaturen an ausgehärteten Proben des Systems DGEBA/HHPA/2,4EMI; die eingezeichneten Kurven sind Anpassungen nach der KWW-Funktion (Gleichung 2.65).

Nach den Gleichungen 2.77 und 2.78 lassen sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Kurven des zeitabhängigen Moduls zu einer Masterkurve zusammenfügen. Diese Masterkurve ist in *Abbildung 6.39* gezeigt. Die Referenztemperatur, d.h. die Temperatur deren zugehörige $G(t)$ -Kurve nicht verschoben wurde, beträgt $T_{ref} = 140^\circ\text{C}$. Analog zu diesen zeitabhängigen Messungen lassen sich auch frequenzabhängige Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchführen. *Abbildung 6.40* zeigt eine Masterkurve für solche frequenzabhängigen Messungen. Dazu wurde der Realteil des dynamischen Schubmoduls bei Temperaturen zwischen 120°C und 160°C und bei Frequenzen zwischen 0,1 Hz und 10 Hz gemessen. Die Referenztemperatur beträgt wie bei den zeitabhängigen Messungen 140°C .

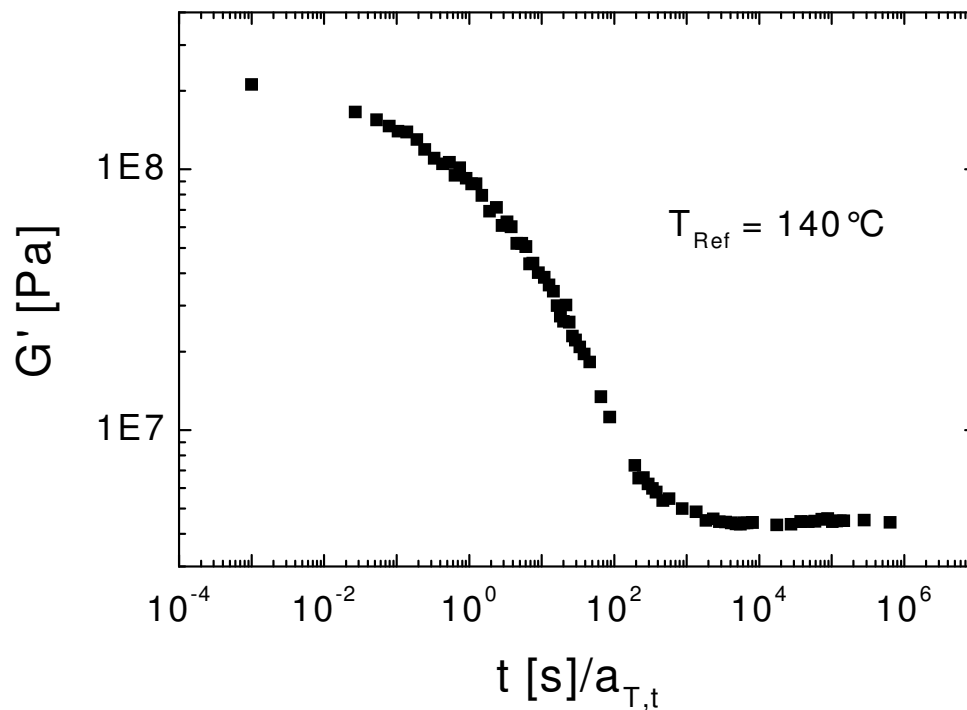


Abbildung 6.39: Masterkurve für $G(t)$ aus den in Abbildung 6.41 gezeigten Kurven für verschiedene Temperaturen an ausgehärteten Proben des Systems DGE-BA/HHPA/2,4EMI

Die Verschiebungsfaktoren für die zeit- und frequenzabhängigen Masterkurven sind in Abbildung 6.41 gezeigt. Zusätzlich ist eine nach der WLF-Gleichung (2.79) an die frequenzabhängigen Verschiebungsfaktoren angepasste Kurve eingezeichnet. Die Anpassung wurde dabei zwischen T_G und $T_G+20^\circ\text{C}$ vorgenommen. Es zeigen sich ähnliche Verläufe für die zur frequenzabhängigen und zur zeitabhängigen Masterkurve gehörenden Verschiebungsfaktoren. Zwischen 140°C und 160°C lassen sich die Daten gut durch die WLF-Gleichung beschreiben. Für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur liefert die WLF-Gleichung wesentlich größere Verschiebungsfaktoren als die tatsächlich bestimmten. Dies bedeutet im Glaszustand lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren nicht mehr mit der WLF-Gleichung beschreiben [91][92]. Stattdessen stellt man im Glaszustand eher ein arrhe-

nusartiges Verhalten fest [93]. Die Verschiebungsfaktoren korrespondieren über Gleichung 2.76 mit den Relaxationszeiten. Es ergibt sich

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau_0}. \quad (6.11)$$

Das heißt bei der Vitrifikation steigen die Relaxationszeiten weniger stark an als durch die WLF-Gleichung vorhergesagt.

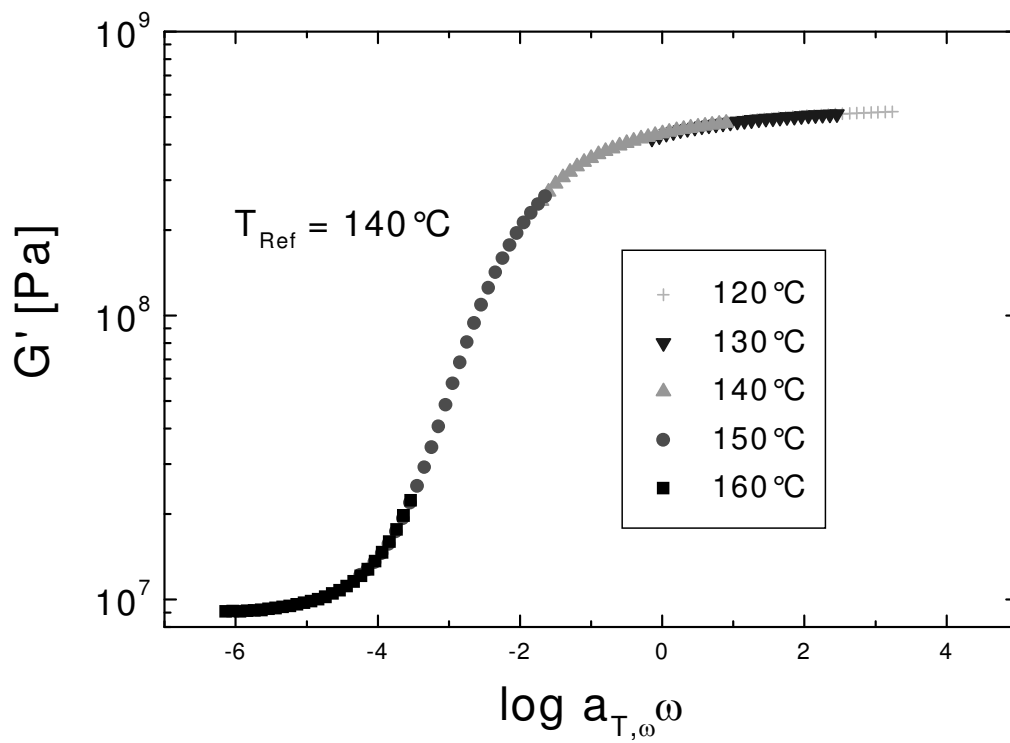


Abbildung 6.40: Masterkurve für $G'(\omega)$ zur Referenztemperatur $T_{\text{Ref}} = 140^\circ\text{C}$ für ausgehärtete Proben des Systems DGEBA/HHPA/2,4EMI

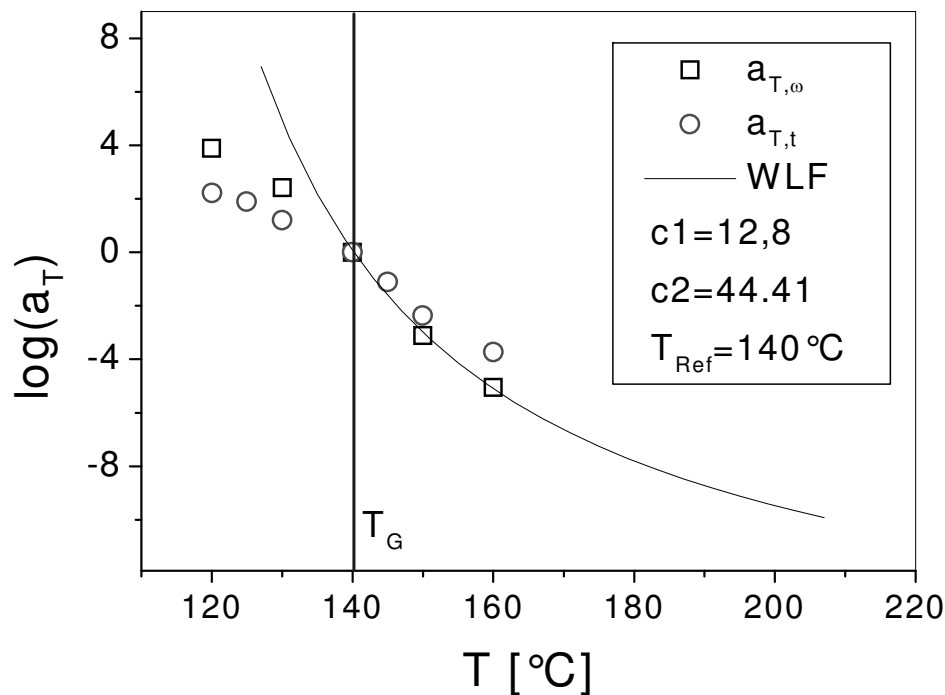


Abbildung 6.41: Verschiebungsfaktoren für die zeit- und frequenzabhängigen Masterkurven in Abbildung 6.42 und 6.43; die eingezeichnete Kurve stellt eine Anpassung der WLF-Gleichung (Gleichung 2.79) an die frequenzabhängigen Verschiebungsfaktoren da.

6.6.2 Reaktionszeitabhängigkeit des Relaxationsverhaltens

Nach diesen temperaturabhängigen Experimenten soll nun die Entwicklung der Relaxationszeit während der Reaktion diskutiert werden. Da die isothermen Reaktionstemperaturen in der Regel unterhalb der Glasübergangstemperatur des ausgehärteten Materials liegen, kommt es zu einem Verglasen während der Reaktion, dessen Einfluss auf die Relaxationszeiten im Folgenden ebenfalls betrachtet werden soll. Da sich das Material während der isothermen Härtung durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen von einer Flüssigkeit zu einem glasartig erstarrten Festkörper entwickelt, ändern sich auch die thermodynamischen und mechanischen Größen maßgebend. Diese Änderungen sind vergleichbar denen einer chemisch stabili-

len glasbildenden Flüssigkeit, die durch Unterkühlung in den Glaszustand gebracht wird. Analog zum glasartigen Einfrieren bei Abkühlung verlangsamen sich dabei alle molekularen Bewegungsvorgänge. Die Verlangsamung der Diffusionsvorgänge führt zum weitgehenden Stillstand der Reaktion. Dieser Vorgang der chemisch induzierten Verglasung spiegelt sich dabei in einer Verlangsamung aller Relaxationsvorgänge und gegebenenfalls in einer Veränderung des Relaxationszeitspektrums wieder. Eine mögliche Beschreibung ist die Zeit- bzw. Umsatzabhängigkeit des Exponenten β und der Relaxationszeiten τ in der KWW-Funktion (Gleichung 2.65). Zur Untersuchung der Umsatzabhängigkeit des Relaxationsverhaltens wurden während der Härtung Messungen mittels dielektrischer Spektroskopie, Ultraschallspektroskopie und TMDSC durchgeführt.

Abbildung 6.42 zeigt den Verlauf des Realteils ε' der dielektrischen Funktion während der Härtung ($T_R = 80^\circ\text{C}$) bei einer Messfrequenz von 116 kHz. Der Verlauf entspricht dem in Kapitel 2.3.6 diskutiertem. Für den Wert von ε' zu Beginn der Reaktion ergibt sich $\varepsilon_0 = 13,8$, für den Wert im Glaszustand ergibt sich $\varepsilon_\infty = 3,2$. Betrachtet man nun die Frequenzabhängigkeit von ε' für verschiedene Zeiten t_R (Abbildung 6.43), so lassen sich diese Kurven mit der HN-Funktion (Gleichung 2.66)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \left[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha \right]^{-\gamma} \quad (2.66')$$

anpassen und so die zur jeweiligen Reaktionszeit t_R zugehörige Relaxationszeit τ ermitteln. Für die Parameter α und γ ergeben sich $\alpha = 0,74$ und $\gamma = 0,15$.

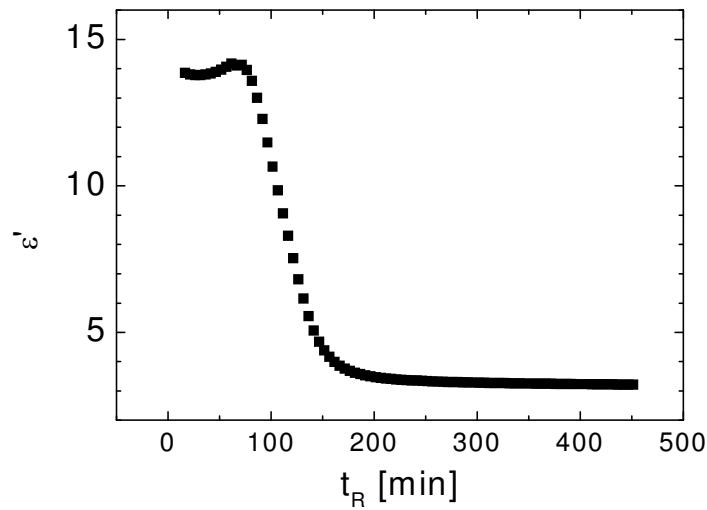
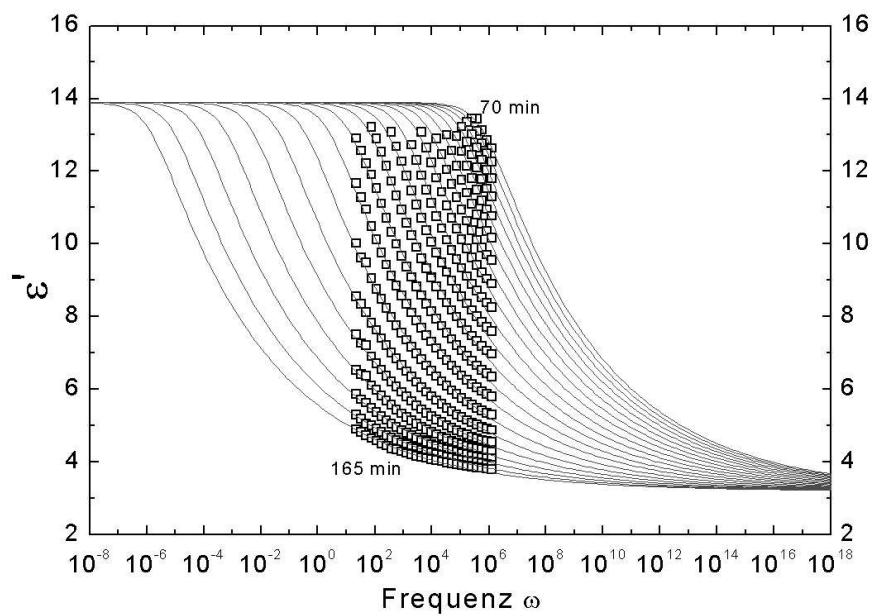


Abbildung 6.42: Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion während einer isothermen Härtung des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI bei 80°C



+

Abbildung 6.43: Frequenzabhängigkeit des Realteils der dielektrischen Funktion während einer isothermen Härtung des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI ($T_R = 80^\circ\text{C}$) für verschiedene Reaktionszeiten

Für ε_0 und ε_∞ wurden die zuvor aus der reaktionszeitabhängigen Kurve bestimmten Werte eingesetzt. *Abbildung 6.44* zeigt die so gewonnen Relaxationszeiten als Funktion der Reaktionszeit.

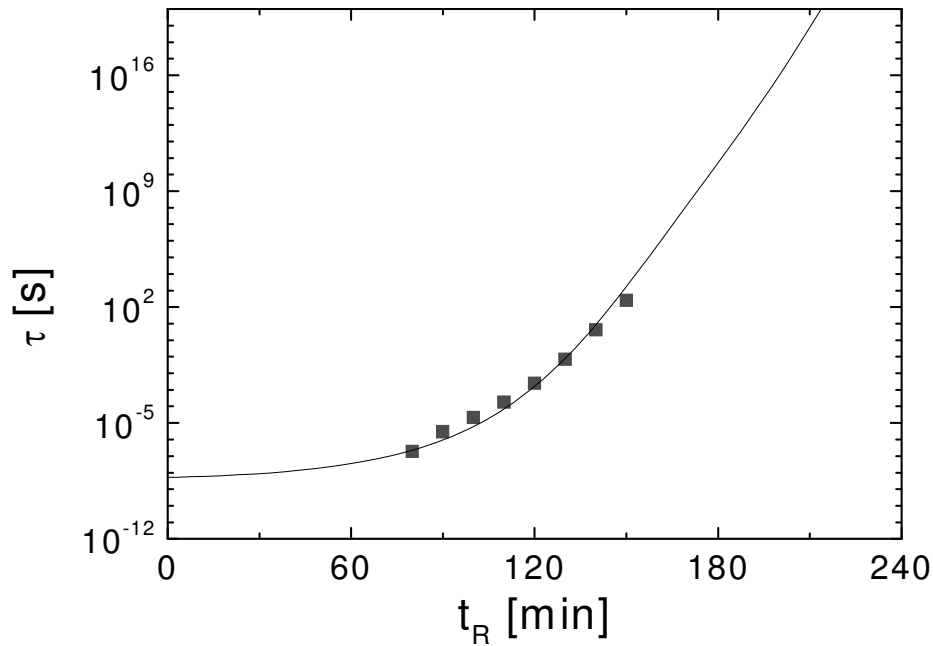


Abbildung 6.44: Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeiten und Anpassung mit der Vogel-Fulcher-Gleichung (Gleichung 2.76)

Zur Beschreibung der Relaxationszeiten wurde die Vogel-Fulcher-Gleichung (Gleichung 2.76)

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{B}{T - T_G + C} \quad (2.76')$$

an die mittels dielektrischer Spektroskopie ermittelten Relaxationszeiten angepasst. Dabei ergeben sich $\tau_0 = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, $B = 1307$ und $C = 28,5 \text{ K}$. $T = T_R = 80^\circ \text{C}$ ist die Reaktionstemperatur. Die Reaktionszeit- bzw. die Umsatzabhängigkeit in Gleichung 2.76 wird berücksichtigt durch die in Kapitel 6.2 bestimmte Umsatzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur. Mithilfe von Gleichung 2.76 ist es also sowohl möglich, die Auswirkung einer Tempera-

turänderung als auch der Umsatzabhängigkeit auf die Relaxationszeiten zu berücksichtigen. Die dielektrisch bestimmten Relaxationszeiten lassen sich also sehr gut durch die Vogel-Fulcher-Gleichung beschreiben. Auch andere Größen wie mechanische Moduln oder die Wärmekapazität zeigen ein ähnliches charakteristisches Verhalten am Glasübergang wie die dielektrische Funktion. Deshalb lassen sich auch diese zur Bestimmung der Relaxationszeiten verwenden. Da im Gegensatz zur dielektrischen Spektroskopie mechanische und kalorimetrische Methoden im Frequenzbereich sehr beschränkt sind, muss man sich jedoch einer anderen Auswertungsmethode bedienen. Diese soll anhand der zuvor bereits diskutierten dielektrischen Daten erläutert werden. *Abbildung 6.45* zeigt den Verlauf des Realteils ε' und des Imaginärteils ε'' der dielektrischen Funktion während der isothermen Härtung bei $T_R = 80^\circ\text{C}$ und einer Messfrequenz von 116 KHz und den zugehörigen Cole-Cole-Plot. Um den Cole-Cole-Plot zu erhalten, trägt man den normierten Imaginärteil ε''_{norm} über dem normierten Realteil ε'_{norm} der dielektrischen Funktion auf. Die normierten Größen ergeben sich aus

$$\varepsilon'_{norm} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon_0}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0} \quad \text{und} \quad \varepsilon''_{norm} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}. \quad (6.12)$$

Neben dieser normierten Darstellung der Messdaten ist in *Abbildung 6.45* noch der sich aus der HN-Funktion (Gleichung 2.66) ergebende Verlauf eingezeichnet. Die Parameter sind dabei identisch mit den aus den frequenzabhängigen Messungen gewonnenen. Zur Bestimmung der Relaxationszeit τ zu einer bestimmten Reaktionszeit t_R ermittelt man zunächst das zugehörige ε'_{norm} aus den Messdaten und dann das zu diesem ε'_{norm} zugehörige $\omega\tau$ aus der nach Gleichung 2.66 berechneten Kurve. Mit der Messfrequenz ω ergibt sich dann die Relaxationszeit zu $\tau(t_R) = 1/\omega$. Mit dem so gewonnen Zusammenhang zwischen τ und t_R lassen sich dann mit Gleichung 2.66 auch die Reaktionszeitabhängigkeiten von ε' und ε'' bestimmen. Diese sind ebenfalls in *Abbildung 6.45* eingezeichnet.

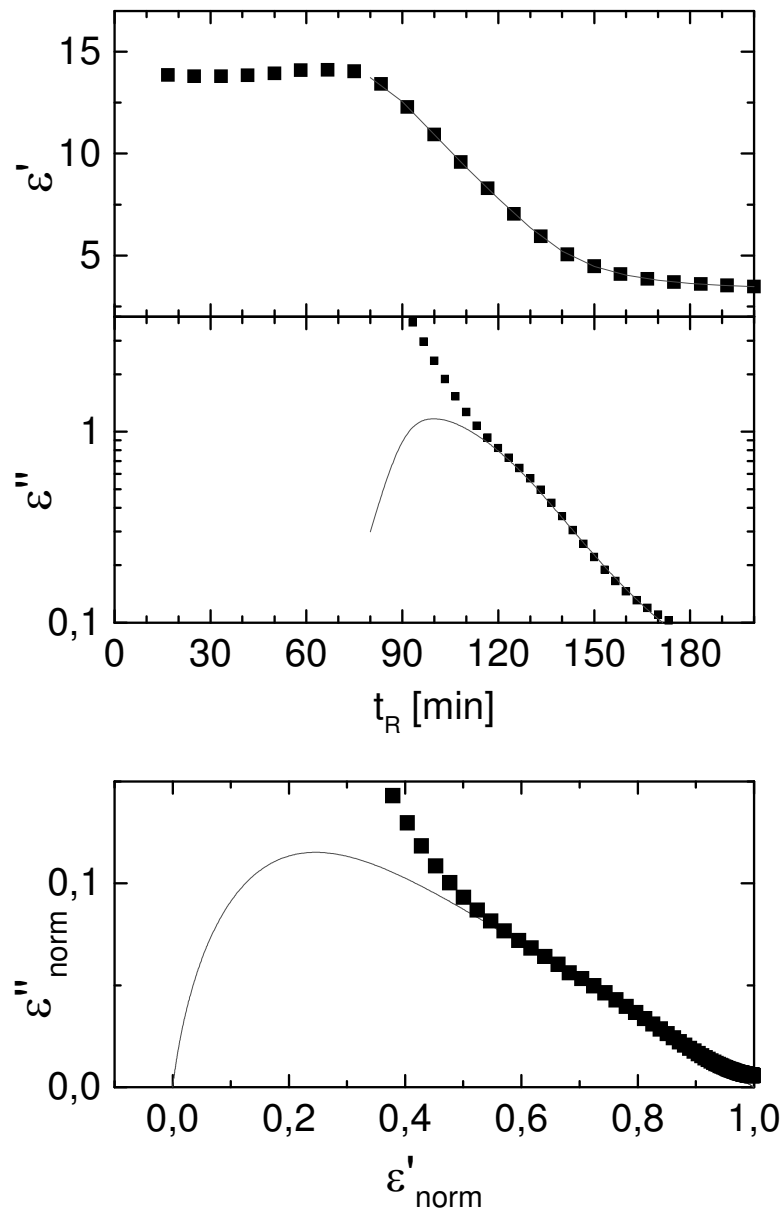


Abbildung 6.45: Realteil, Imaginärteil und Cole-Cole-Plot der dielektrischen Funktion (Messfrequenz 116 KHz); die eingezeichneten Kurven wurden mit der HN-Funktion (Gleichung 2.66) und den in der Frequenzdomäne bestimmten Parametern berechnet

Das Abweichen von ε'' von der Modellkurve ist dabei durch die bereits in Kapitel 2.3.6 erwähnte Gleichstromleitfähigkeit bedingt. Ein Abziehen dieser vor der Auswertung der Daten wäre wünschenswert, ist aber hier nicht möglich, da die Messdaten so stark von der Leitfähigkeit maskiert sind, dass das Maximum in ε'' nur noch als schwache Schulter wahrnehmbar ist.

Abbildung 6.46 zeigt nun die Reaktionszeitabhängigkeit für die aus den frequenzabhängigen Messungen und die aus dem Cole-Cole-Plot ermittelten Relaxationszeiten im Vergleich. Es zeigt sich, dass beide Auswertungen identische Werte liefern.

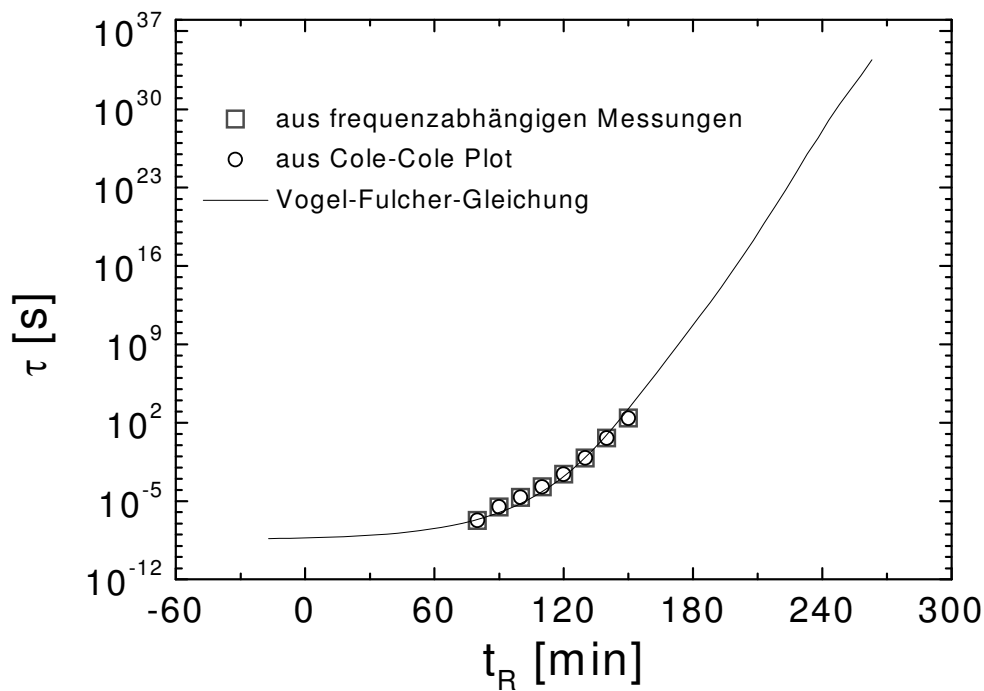


Abbildung 6.46: Vergleich der Relaxationszeiten während der Härtung zwischen aus Anpassungen von Gleichung 2.66 an frequenzabhängige Messungen und durch Auswertung der Messdaten mit Gleichung 2.66 im Rahmen eines Cole-Cole-Plots gewonnenen Werten

Neben den dielektrischen Untersuchungen während der Reaktion wurden analoge Experimente auch mittels Ultraschallspektroskopie und Kalorimetrie durchgeführt. *Abbildung 6.47* zeigt die Ergebnisse einer Ultraschallmessung des komplexen Schubmoduls bei einer Frequenz von 4,9 MHz und einer Härtungstemperatur von $T_R = 80^\circ\text{C}$. Der Realteil G' ist zu Beginn der Reaktion Null. Das System verhält sich wie eine Flüssigkeit. Im Bereich der Gelbildung beginnt der Modul zu steigen. Die Verglasung des Systems ist an der Stufe in G'' zu erkennen. Gegen Ende der Reaktion ergibt sich ein typischer Modulwert für glasartig eingefrorene Polymere (ca. 1,8 GPa). Für den Cole-Cole-Plot und die Anpassung der HN-Gleichung (Gleichung 2.66) wurden folgende Parameter verwandt: $\alpha = 0,74$, $\gamma = 0,15$, $G_0 = 0$ und $G_\infty = 1,83 \text{ GPa}$. Die berechneten Verläufe von G' und G'' sind in *Abbildung 6.47* eingetragen und stimmen sehr gut mit den gemessenen Daten überein.

Ebenfalls analog zu diesen Ergebnissen sind in *Abbildung 6.48* die entsprechenden Kurven für die komplexe Wärmekapazität und der zugehörige Cole-Cole-Plot gezeigt. Betrachtet man den Realteil c'_p so fällt auf, dass dieser zu Beginn der Reaktion abnimmt. Dies ist, wie in Kapitel 2.3.7.1 erwähnt, vermutlich auf ein Abdampfen der Härterkomponente zurückzuführen. Der anschließende stufenförmige Abfall repräsentiert den Übergang von der niedermolekularen Flüssigkeit zum glasartig erstarrten Festkörper. Die dabei einfrierenden Freiheitsgrade führen zu einem Absinken von c'_p . Analog zu den dielektrischen Messungen und den Ultraschallmessungen ist diese Stufe von einem Maximum in c''_p begleitet. Auch hier wurde wieder ein Cole-Cole-Plot erstellt und die Daten wurden mittels Gleichung 2.66 angepasst. Dabei ergeben sich $c_{p,0} = 2,04$, $c_{p,\infty} = 1,68$, $\alpha = 0,43$ und $\gamma = 0,73$. Auch hier zeigen die berechneten Verläufe von c'_p und c''_p eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten.

Die sich aus allen drei Methoden ergebenden zeitlichen Relaxationszeitverläufe sind in *Abbildung 6.49* zusammengestellt. Es fällt auf, dass die sich aus der dielektrischen Spektroskopie ergebenden Relaxationszeiten nicht mit den mittels Ultraschall bestimmten übereinstimmen. Die Daten sind scheinbar gegenüber den aus Ultraschall und Kalorimetrie bestimmten zu kürzeren Zeiten verschoben. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen handelt es sich bei der dielektrischen Funktion und der Wärmekapazität um verallgemeinerte Nachgiebigkeiten, während die Schubmodul ein verallgemeinerter Modul ist. Wie in Kapitel 2.3.5.2 gezeigt können sich Relaxationszeiten für Modul und Nachgiebigkeit in abhängig von der Relaxationsstärke erheblich voneinander unterscheiden.

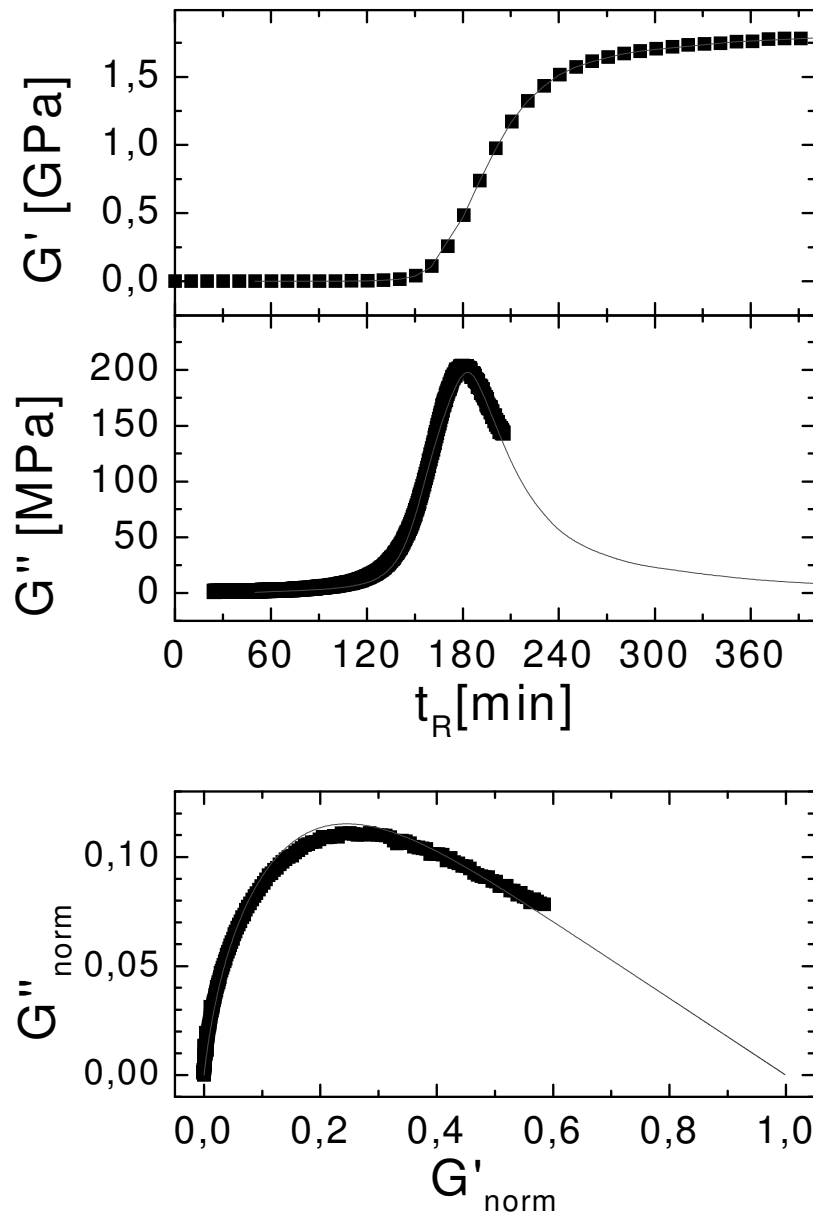


Abbildung 6.47: Realteil, Imaginärteil und Cole-Cole-Plot des komplexen Schubmoduls (Messfrequenz 4,9 MHz); die eingezeichneten Kurven wurden mit der HN-Funktion (Gleichung 2.66) berechnet.

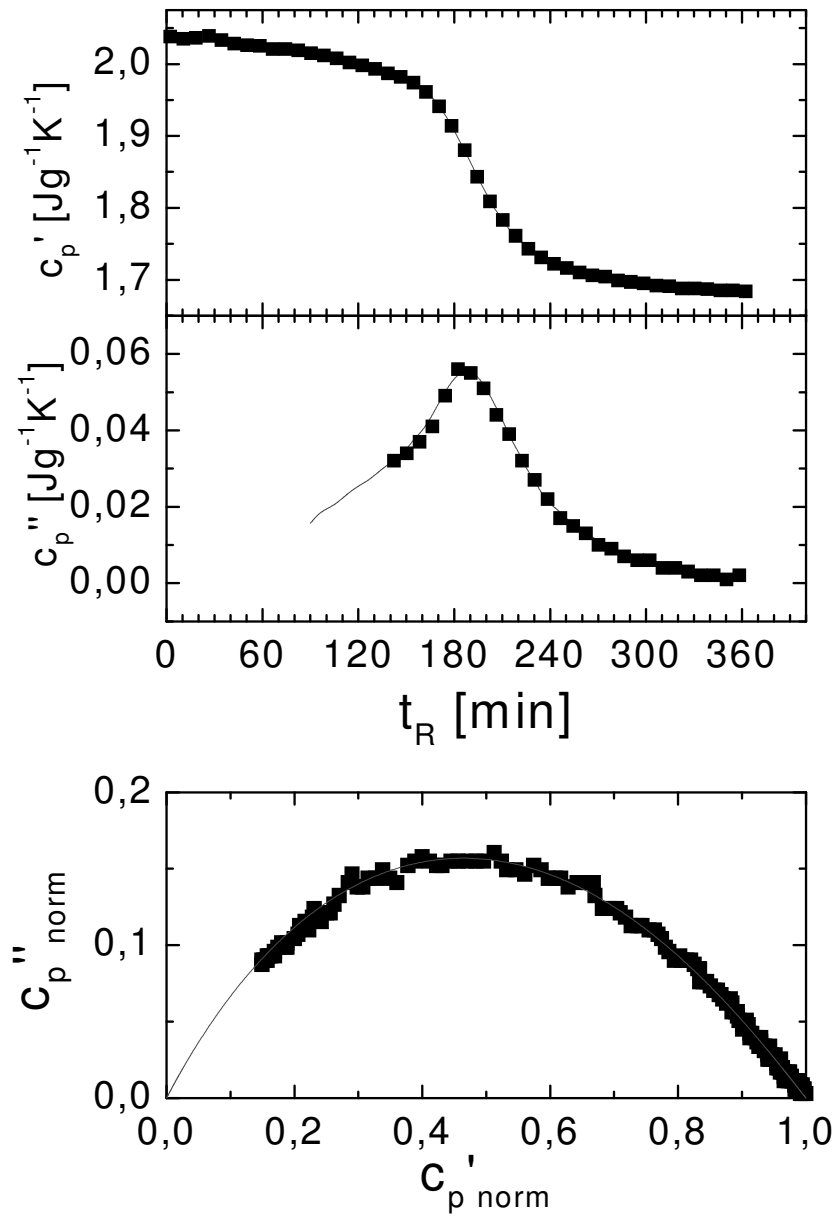


Abbildung 6.48: Realteil, Imaginärteil und Cole-Cole-Plot der komplexen Wärmekapazität (Messfrequenz 21 mHz); die eingezeichneten Kurven wurden mit der HN-Funktion (Gleichung 2.66) berechnet.

Eine weitere Ursache könnte die Multiplizität des dynamischen Glasüberganges [94][95] sein. Dies bedeutet, dass unterschiedliche Messsignale (hier Dielektrik, Ultraschall und Kalorimetrie) sich in Form und Lage hinsichtlich des Glasüberganges unterscheiden. Da beim Glasübergang die Fluktuationen sukzessive einfrieren, hängt es davon ab, an welche molekularen Prozesse die jeweilige Methode koppelt. Der wahrscheinlichste Grund für die Verschiebung ist jedoch eine Beschleunigung der Reaktion während der dielektrischen Messung.

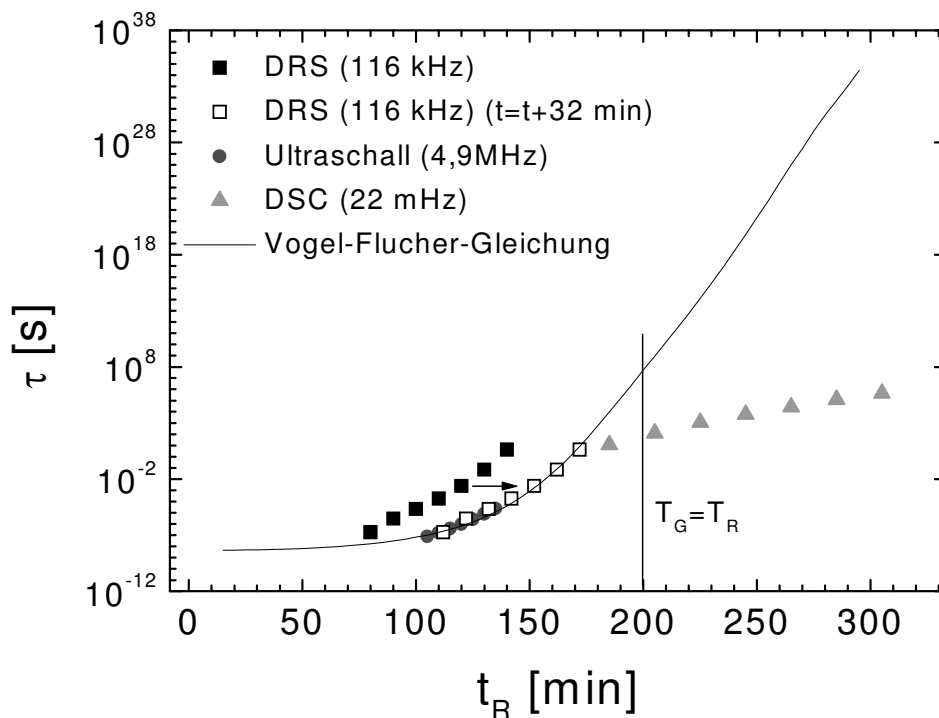


Abbildung 6.49: Vergleich der Entwicklung der Relaxationszeiten während der isothermen Härtung zwischen mit dielektrischer Spektroskopie (DRS), Ultraschallspektroskopie und Kalorimetrie bestimmter Relaxationszeitverläufe

Da bei der dielektrischen Spektroskopie eine wesentlich größere Probenmenge (einige g) im Vergleich zu Ultraschall- und kalorimetrischen Messungen (einige mg) verwandt wird, ist eine Beschleunigung der Reaktion durch die Exothermie nicht auszuschließen. Auch ein katalytischer Einfluss des Tauchkondensators auf die Reaktion kann nicht ausgeschlossen werden. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Relaxationszeiten während der Reaktion so sieht man, dass die Daten zunächst mit dem durch die Vogel-Fulcher-Gleichung beschriebenen

Verlauf übereinstimmen. Im Bereich der Vitrifikation steigen die Relaxationszeiten jedoch wesentlich weniger stark an als durch die Vogel-Fulcher-Gleichung vorausgesagt. Dies ist für die Temperaturabhängigkeit chemisch stabiler Materialien bekannt [93][96] und entspricht dem Versagen der WLF-Gleichung für Temperaturen unterhalb T_G in *Abbildung 6.41*. Während der Härtung findet ein Übergang des Materials von einer sich im Gleichgewicht befindlichen Schmelze zu einem glasartig eingefrorenen Material im Nichtgleichgewicht statt. Deutlicher Beweis für diesen Nichtgleichgewichtszustand ist das Auftreten des Alterungspeaks (*Abbildung 6.1*) während der Reaktion. Diese Nichtgleichgewichtsstruktur kann durch die Einführung einer fiktiven Temperatur T_f beschrieben werden. Dieses Konzept wurde von Tool und Narayanaswamy [97][98][99] für die Unterkühlung chemisch stabiler Systeme im Glaszustand entwickelt. Die fiktive Temperatur ist die Temperatur bei der die entsprechende makroskopische Größe (z.B. also die Wärmekapazität) im Gleichgewicht angenommen würde. Das Konzept lässt sich auf die Vitrifikation während der Reaktion übertragen, indem man die isotherme Reaktion in ein virtuelles Kühlexperiment an einem chemisch stabilen Material überführt. Dabei wird die fiktive Temperatur $T_f(t_R)$ eine Funktion der Reaktionszeit. Zur Beschreibung der Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeit lässt sich dann die Gleichung von Mazurin et al. [100] verwenden, die den Übergang von der Vogel-Fulcher-Gleichung zu einem arrheniusartigen Aktivierungsverhalten im Glaszustand beschreibt:

$$\tau(t_R) = \tau_0 \exp \left(\frac{B}{T_f(t_R) - T_{VF}(t_R)} + A \left[\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_f(t_R)} \right] \right). \quad (6.13)$$

Das ursprüngliche Temperaturexperiment wird dabei in ein reaktionszeitabhängiges überführt, indem sowohl die Vogeltemperatur $T_{VF}(t_R)$ (durch die Änderung der Glasübergangstemperatur) als auch die fiktive Temperatur $T_f(t_R)$, die beim Temperaturexperiment kühlratenabhängig ist, Funktionen der Reaktionszeit werden. Die Auswertung von Gleichung 6.13 ist nicht analytisch möglich, da die fiktive Temperatur selbst von der Relaxationszeit abhängt. Sie lässt sich jedoch mit einem iterativen Verfahren [101] auswerten. Dieser Formalismus zur Bestimmung der Relaxationszeit wurde nicht in die Spannungsberechnung integriert. Es soll jedoch in Kapitel 7, in dem die Ergebnisse der Spannungsberechnungen gezeigt werden,

überprüft werden, wie sich die Annahme einer Relaxationszeitentwicklung nach der Vogel-Fulcher-Gleichung von der Annahme wesentlich kürzerer Relaxationszeiten im Glaszustand auf die resultierenden mechanischen Spannungen auswirkt.

6.7 Gleichgewichtsmodule

In diesem Abschnitt sollen die für die Spannungsberechnung benötigten mechanischen Module $\mu_0, \mu_\infty, \lambda_0$ und λ_∞ bestimmt werden. Zur Bestimmung der Modulwerte wurden Ultraschallmessungen während der isothermen Härtung bei $T_R = 80^\circ\text{C}$ durchgeführt. *Abbildung 6.50* zeigt die Reaktionszeitabhängigkeit des Realteils des Schubmoduls für das reine DGEBA-System und für Systeme mit unterschiedlichem Anteil der Harzkomponente DGEPPG. Zu Beginn der Reaktion ist der Schubmodul für alle Systeme zunächst Null, da die transversale Ultraschallwelle nicht in die Probe eindringen kann. Die Proben verhalten sich hier wie Flüssigkeiten. Nach etwa 90 Minuten (reines DGEBA-System) bis 180 Minuten (reines DGEPPG-System) beginnt der Schubmodul zu steigen. Die Systeme zeigen hier das Verhalten eines Festkörpers. Die Verschiebung dieses Zeitpunktes zu längeren Zeiten mit steigendem DGEPPG Anteil korrespondiert dabei mit der in Kapitel 6.5.3 festgestellten Verschiebung des Gelpunktes mit steigendem DGEPPG-Anteil. Betrachtet man das Verglasen der Proben, so muss berücksichtigt werden, dass bei einer Messfrequenz von 5 MHz das Einfrieren der Hauptrelaxation zu einem früheren Zeitpunkt in der Messung zu sehen ist als bei einem entsprechenden mechanischen Experiment bei 1 Hz. Für eine Messung bei 80°C und 5 MHz tritt daher die Verglasung etwa dann auf, wenn die Glasübergangstemperatur des härtenden Systems 40°C erreicht.

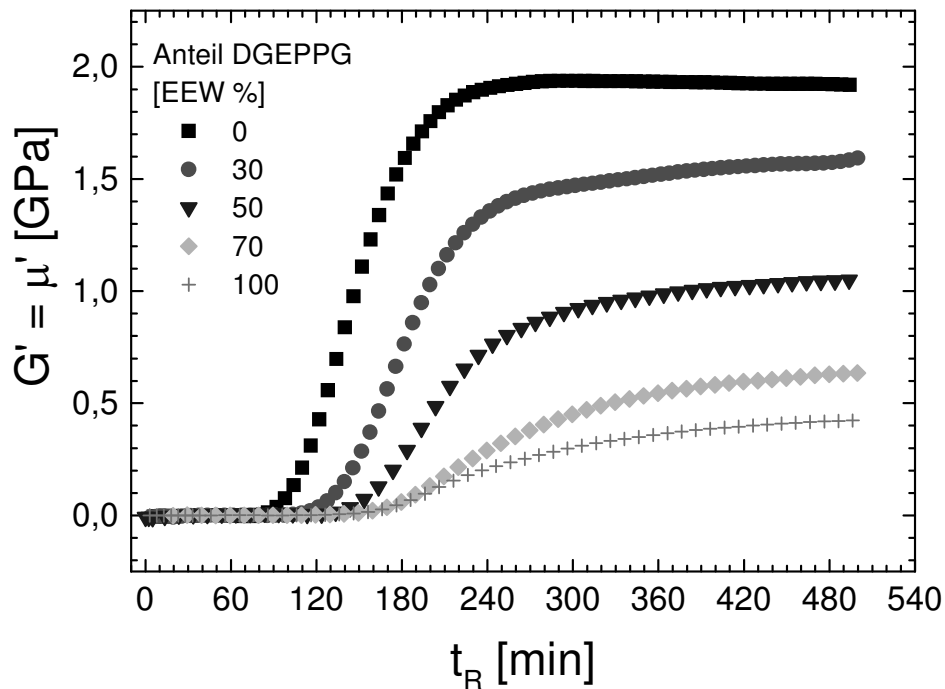


Abbildung 6.50: Verlauf des Realteils des Schubmoduls während der Härtung für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI mit verschiedenen Anteilen der Harzkomponente DGEPPG; Ultraschallmessung bei 5 MHz ($T_R = 80^\circ\text{C}$)

Der Verlustanteil (Abbildung 6.51) zeigt für das System mit 50 EEW % DGEPPG das für die Verglasung typische Durchlaufen eines Maximums, während das System mit 70 EEW % einen Anstieg im Verlustmodul zeigt und dann im gummielastischen Zustand hängen bleibt. Der für die Spannungsberechnung benötigte Grenzwert des Moduls für hohe Frequenzen μ_∞ kann über die gesamte Reaktion als konstant angenommen werden. Dabei wird der Wert $\mu_\infty = 1,9 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ des Moduls für das reine DGEBA System aus der Ultraschallmessung am Ende der Reaktion verwendet. Der Gleichgewichtsmodul μ_0 ändert sich während der Reaktion. Er ist zu Beginn Null und steigt nach der Gelierung mit steigendem Umsatz. Zur Berechnung der Umsatzabhängigkeit des Gleichgewichtsmodul wird in der Simulation nach [102]

$$\mu_0(p) = \mu_0(p=1) \cdot \left(\frac{p^2 - p_{gel}^2}{1 - p_{gel}^2} \right)^{8/3} \quad (6.14)$$

verwendet.

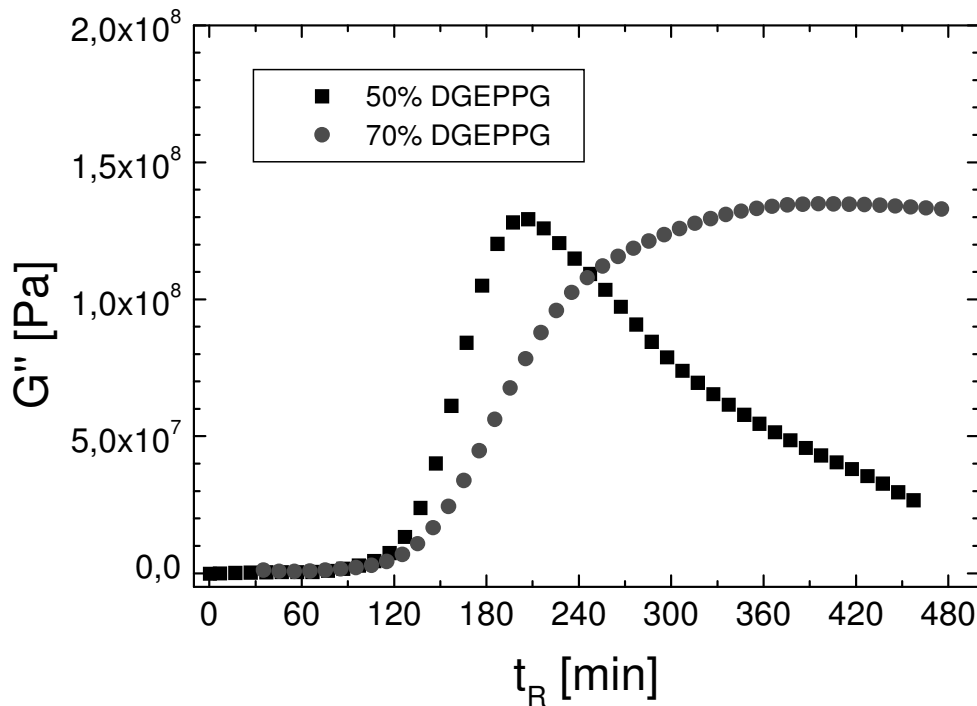


Abbildung 6.51: Verlauf des Verlustanteils des Schubmoduls während der Härtung für das System DGEBA/DGEPPG/HHPA/2,4-EMI mit verschiedenen Anteilen der Harzkomponente DGEPPG; Ultraschallmessung bei 5 MHz ($T_R = 80^\circ\text{C}$)

Der Grenzwert des Moduls für niedrige Frequenzen (Gummiplateau) wurde an einer vollständig ausgehärteten Probe mit dynamisch mechanischer Analyse bestimmt (Abbildung 6.52). Er beträgt $\mu_0(p=1) = 1,1 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. Der Gelumsatz p_{gel} für verschiedene Systeme wurde in Kapitel 6.5 bestimmt.

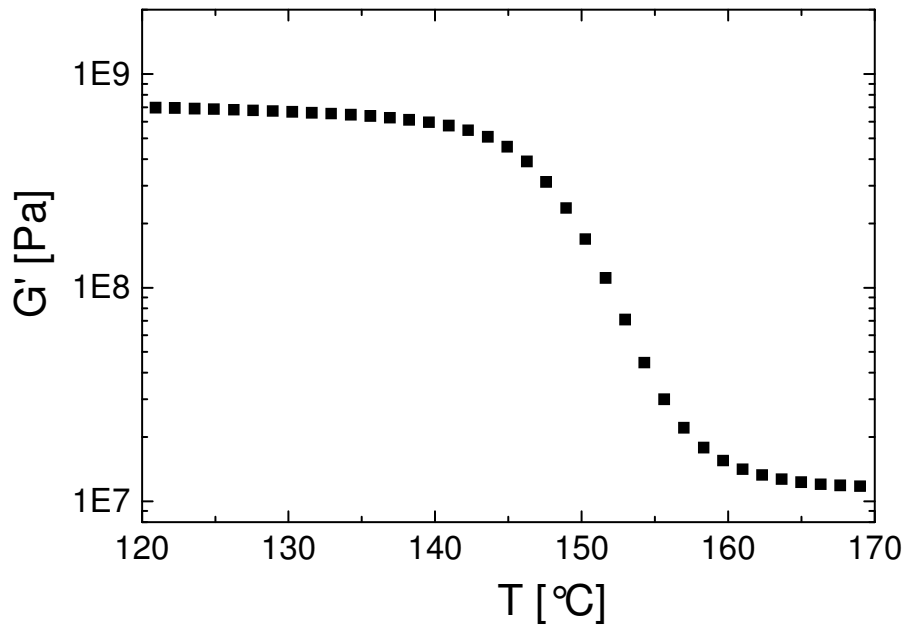


Abbildung 6.52: Temperaturabhängigkeit des Speicheranteils des Schubmoduls für das System DGEBA/HHPA/2,4EMI aus einer dynamisch-mechanischen Messung (Messfrequenz 1 Hz)

Der Gleichgewichtswert von λ für hohe Frequenzen λ_∞ lässt sich mit Hilfe der Poissonzahl ν_∞ im Glaszustand bestimmen. Es gilt

$$\lambda_\infty = \frac{2\nu_\infty}{1-2\nu_\infty} \mu_\infty. \quad (6.15)$$

Mit einer Poissonzahl im Glaszustand von $\nu_\infty = 0,35$ [75] ergibt sich $\lambda_\infty = 4,7 \cdot 10^9 \text{ Pa}$.

λ_0 ist ebenso wie μ_0 vom Umsatz abhängig. Betrachtet man jedoch die Beziehung zwischen λ_0 , μ_0 und dem Kompressionsmodul K_0

$$\lambda_0 = K_0 - \frac{2}{3} \mu_0, \quad (6.16)$$

so sieht man, dass der Einfluss des Gleichgewichtsschubmoduls μ_0 gegenüber dem Kompressionsmodul $K_0 = 2,5 \cdot 10^9$ [75] vernachlässigbar ist.

Hinreichend gute Werte für die benötigten mechanischen Modulwerte lassen sich also aus einer Verfolgung der Härtung mit Ultraschallspektroskopie und einer zusätzlichen dynamisch mechanischen Messung des ausgehärteten Systems gewinnen.

7. Ergebnisse der Spannungsberechnungen

In diesem Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der Spannungsberechnungen nach dem in Kapitel 5 vorgestellten Berechnungsverfahren gezeigt werden. Dabei fließen die Materialmodelle und entsprechenden Parametersätze aus Kapitel 6 ein.

Abbildung 7.1 zeigt den berechneten zeitlichen und räumlichen Verlauf der Spannung

$$\sigma = \frac{\sigma_r - \sigma_g}{2}$$

während der isothermen Härtung des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI bei $T_R = 80^\circ\text{C}$. Dabei bezeichnet r den Abstand vom Mittelpunkt des Metalleinschlusses.

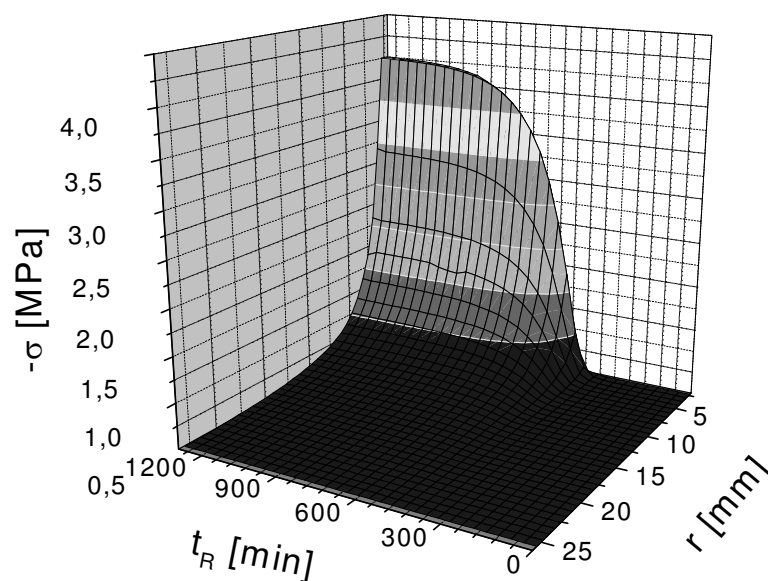


Abbildung 7.1: Räumlicher und zeitlicher Verlauf der Spannung für eine isotherme Härtung bei 80°C

Die Spannung nimmt (vom Betrag her) von ihrem Maximalwert direkt am Metalleinschluss ($r = 3\text{ mm}$) bis auf Null am äußeren Rand ($r = 25\text{ mm}$) ab. Zur Erläuterung des zeitlichen Verlaufes sind die Modellkurven der für die Berechnung der Spannungsentstehung entscheidenden Größen (Umsatz, Glasübergangstemperatur, Längenausdehnungskoeffizient, Schwindung, Relaxationszeit und Gleichgewichtsschubmodul) in *Abbildung 7.2* gezeigt.

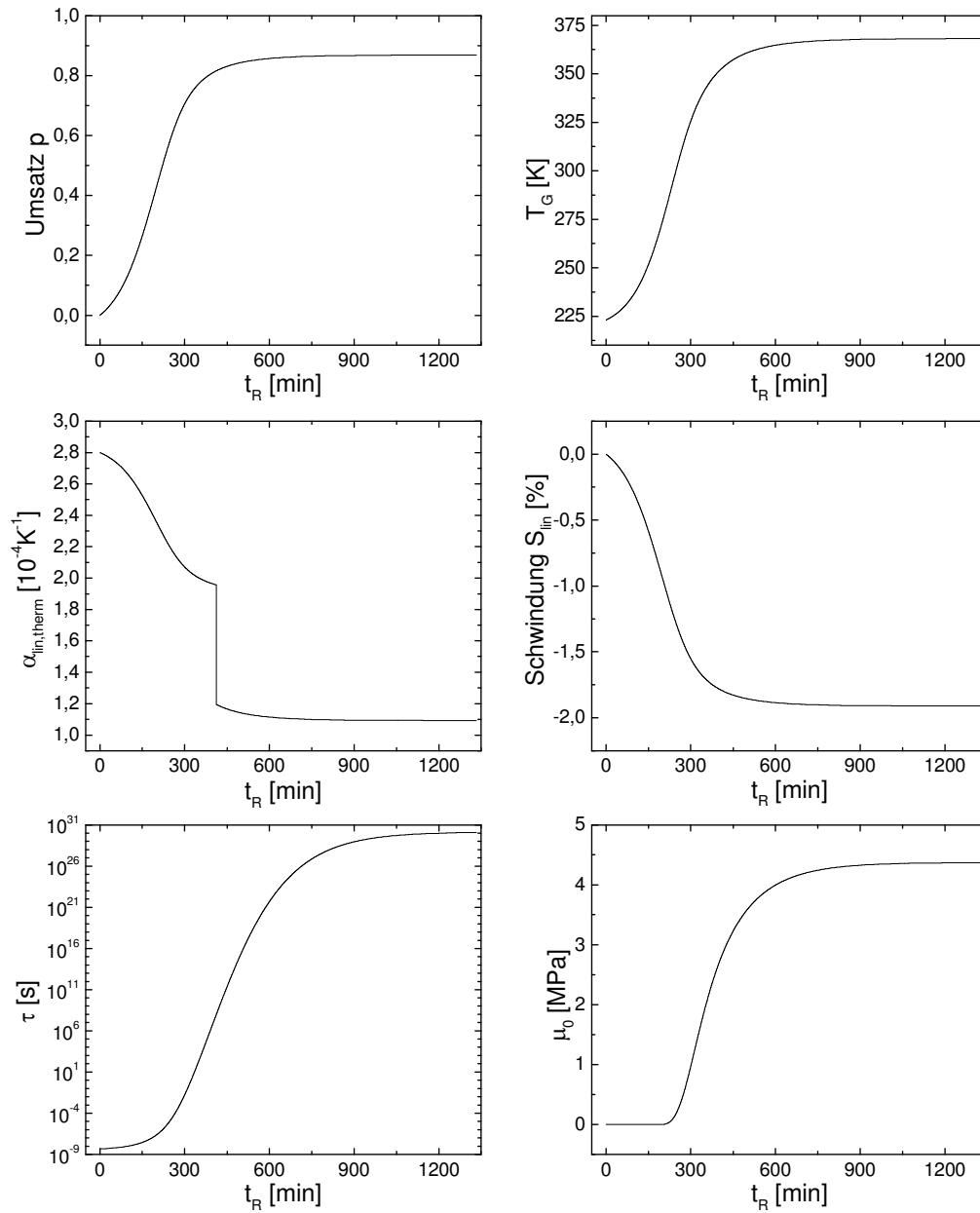


Abbildung 7.2: Aus den Modellen in Kapitel 6 berechnete Kurven für Umsatz, Glasübergangstemperatur, thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Schwindung, Relaxationszeit und Gleichgewichtsschubmodul μ_0

Die resultierende Spannung ist für den gesamten Härtingsverlauf negativ, da sie ausschließlich durch die Schwindung während der Reaktion verursacht wird. Da sich die Reaktionstemperatur nicht ändert, tragen der thermische Ausdehnungskoeffizient und dessen Änderung nicht zur Spannungsentstehung bei. Außerdem fällt auf, dass nennenswerte Spannungen erst für Reaktionszeiten ab etwa 300 min zu beobachten sind. Dies ist der Zeitbereich, in dem das Material verglast, d.h. die Glasübergangstemperatur im Bereich der Härtungstemperatur liegt. Zwar können Spannungen nach dem Erreichen des Gelpunktes entstehen. Diese können allerdings aufgrund der kurzen Relaxationszeiten schnell wieder abrelaxieren und nur der vergleichsweise niedrige Beitrag des Gleichgewichtsschubmoduls μ_0 kommt zum Tragen. Im Bereich der Verglasung ist die Relaxationszeit länger, so dass der entscheidende Beitrag durch den wesentlich größeren Glasmodul μ_∞ geliefert wird.

Um den Einfluss einer nicht gemäß der Vogel-Fulcher-Gleichung verlaufenden Relaxationszeit zu überprüfen, wurden die Spannungsverläufe während der isothermen Reaktion (für $\beta = 1$ in Gleichung 2.65) mit verschiedenen maximalen Relaxationszeiten berechnet. Das heißt die Relaxationszeit wurde beim Überschreiten eines Maximalwertes τ_{MAX} auf diesem Wert konstant gehalten. *Abbildung 7.3* zeigt den Verlauf der Relaxationszeit während der Reaktion gemäß der Vogel-Fulcher-Gleichung und die Verläufe für maximale Relaxationszeiten von 10^3 , 10^5 und 10^7 s. Außerdem sind die resultierenden Verläufe der Spannung zu sehen. Es zeigt sich, dass bei einer Begrenzung auf 10^3 s die sich aufbauenden Spannungen nahezu komplett wieder abrelaxieren können. Bei einer Begrenzung der Relaxationszeit auf 10^5 s können sich Spannungen zunächst zwar aufbauen, relaxieren dann aber nach Stillstand der Reaktion allmählich wieder ab. Limitiert man die maximale Relaxationszeit auf 10^7 s, so unterscheidet sich der resultierende Spannungsverlauf nur unwesentlich vom dem mit der Annahme der Gültigkeit der Vogel-Fulcher-Gleichung berechneten. Generell muss man davon ausgehen, dass sich bei der Verglasung auch die Form des Relaxationsspektrums ändert. Außerdem können im Glaszustand nicht mehr alle Moden relaxieren, d.h. langsame Moden werden eingefroren, während schnelle Moden noch relaxieren können. Die Berechnung von Spannungen geschieht jedoch so, dass in jedem Zeitschritt auch die zuvor bereits relaxierten Spannungsanteile wieder abrelaxieren können. Deshalb ist die Annahme einer Relaxationszeitentwicklung nach der Vogel-Fulcher-Gleichung, auch wenn sie physikalisch im Glaszustand nicht korrekt ist, für die Berechnung von Spannungen mit dem in Kapitel 5 vorgestellten Ver-

fahren vorzuziehen. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass im Glaszustand keine Spannungsrelaxation mehr stattfindet und das Material sich wie ein elastischer Festkörper verhält. Eine verbesserte Beschreibung wäre mit einem komplizierteren Relaxationsmodell, dass das Einfrieren von Teilen des Spektrums berücksichtigt, möglich. Alternativ könnte man diesen Effekt berücksichtigen, indem man diese nicht mehr relaxierenden Moden durch einen Anstieg des Gleichgewichtsschubmoduls μ_0 repräsentiert.

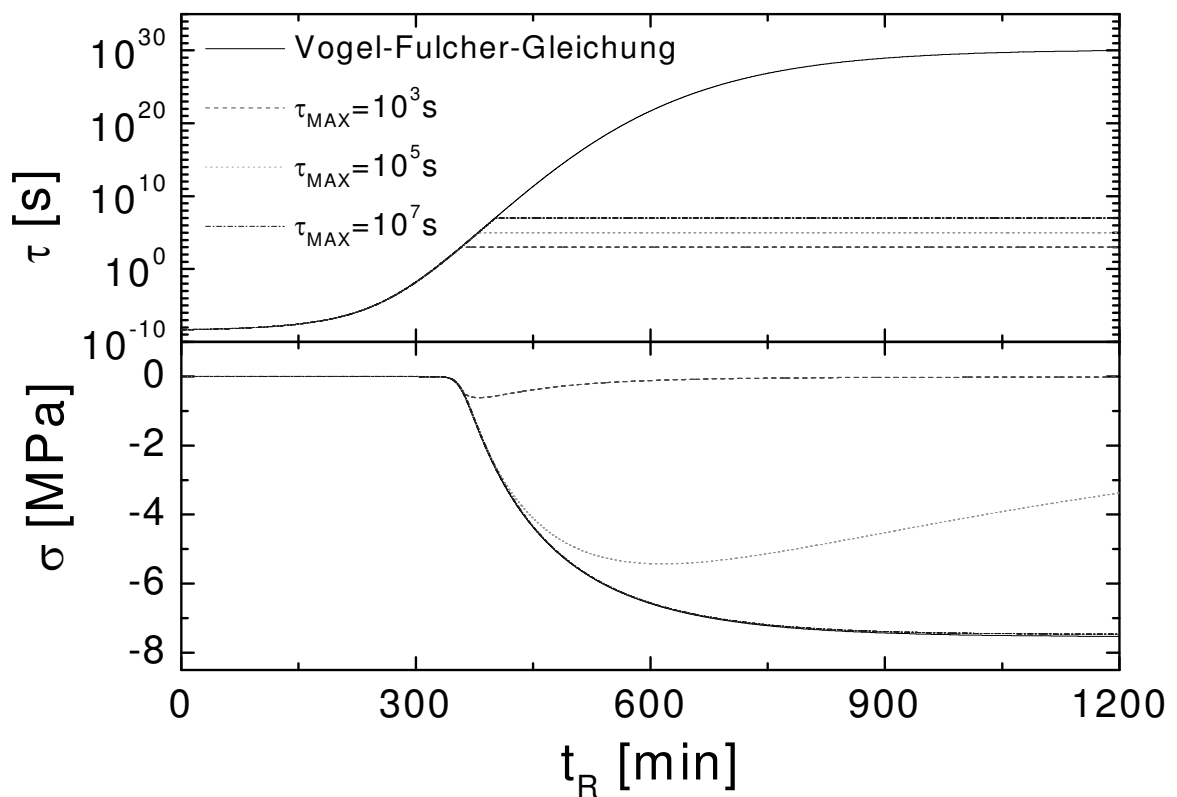


Abbildung 7.3: Vergleich der berechneten Spannung während der Reaktion zwischen mittels der Annahme der Vogel-Fulcher-Gleichung berechneten Relaxationszeiten und zeitlichen Relaxationszeitentwicklungen, die auf einen bestimmten Maximalwert beschränkt wurden.

Im Folgenden soll die Möglichkeit der Spannungsberechnung für komplexere Temperaturprogramme aufgezeigt werden. Dabei wird jeweils die Zeitabhängigkeit der Spannung direkt zwischen Metalleinschluss und Epoxidharz ($r=3\text{mm}$) betrachtet.

7.1 Isotherme Härtung

Abbildung 7.4 zeigt den berechneten Verlauf der Spannung σ als Funktion der Härtingszeit für unterschiedliche Härtungstemperaturen. Im Anschluss an die isotherme Härtung erfolgt eine Abkühlung auf 20°C mit einer Temperaturrate von 1 K/min .

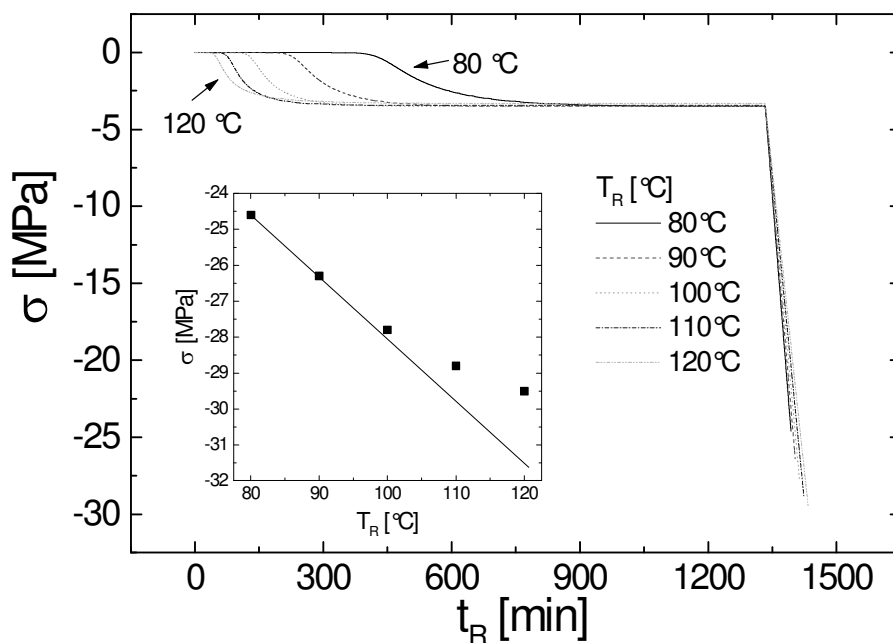


Abbildung 7.4: Zeitlicher Verlauf der Spannung bei $r = 3\text{mm}$ für isotherme Härtungen bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C und anschließender Abkühlung auf 20°C ; im Kasten ist der Endwert der Spannung nach der Abkühlung für die jeweilige Härtungstemperatur zu sehen.

Da sowohl die Schwindung während der Reaktion als auch die Abkühlung nach der Reaktion zu einer Kontraktion des Epoxidharzes führen, resultieren beide in einem negativen Beitrag zur Gesamtspannung. Betrachtet man die resultierende Gesamtspannung am Ende der Abkühlphase (Kasten in Abbildung 7.4) als Funktion der isothermen Härtungstemperatur, so

zeigt sich für Härtungstemperaturen bis ca. 100°C eine lineare Zunahme des Betrages der Spannung. Für höhere Härtungstemperaturen nimmt der Betrag der Spannung weniger stark zu. Der Grund hierfür ist, dass für die Härtungstemperaturen oberhalb 100°C die Glasübergangstemperatur des ausgehärteten Systems im Bereich der Härtungstemperatur liegt und dadurch die während der Reaktion entstehenden Spannungen teilweise wieder abrelaxieren können.

7.2 Nicht isotherme Härtung

In diesem Abschnitt sollen berechnete Spannungsverläufe für Härtungen mit vorgegebenen Heizraten diskutiert werden. *Abbildungen 7.5, 7.6 und 7.7* zeigen die Spannungsverläufe für Temperaturrampen von 80°C auf 200°C mit Heizraten von 10 K/min, 0,5 K/min und 0,01 K/min. Im oberen Teil der Abbildung sind jeweils die vorgegebene Temperatur und die Glasübergangstemperatur, im unteren Teil der Spannungsverlauf als Funktion der Reaktionszeit zu sehen. Dabei befindet sich die Härtungstemperatur für die Härtung mit 10 K/min während der gesamten Härtung deutlich oberhalb der momentanen Glasübergangstemperatur ($T_R(t_R) > T_G(t_R)$). Für eine Rate von 0,5 K/min befindet sie sich ebenfalls oberhalb, liegt jedoch gegen Ende der Reaktion im Bereich der Glasübergangstemperatur. Für die langsamste Rate (0,01 K/min) schneiden sich die Kurven für Härtungstemperatur und momentane Glasübergangstemperatur zwei Mal, so dass sich das System für weite Teile der Reaktion im Glasbereich befindet. Für alle drei Heizraten dominiert zunächst die Reaktionsschwindung. Dies resultiert in einer negativen Spannung zu Beginn der Reaktion. Danach erhöht sich der Umsatz nur unwesentlich und lediglich die Temperatur steigt weiter. Für die schnellste Heizrate (*Abbildung 7.5*) kommt es infolge dieser Temperaturerhöhung zu einer Ausdehnung des Epoxidharzes und damit zu einem positiven Spannungsbeitrag. Da sich hier jedoch die Härtungstemperatur immer weit oberhalb der aktuellen Glasübergangstemperatur befindet, trägt fast ausschließlich der Gleichgewichtsmodul μ_0 zur Spannungsentstehung bei und die Spannungsbeiträge sind während der gesamten Heizrate sehr klein. Für die mittlere Heizrate (*Abbildung 7.6*) kommt es nach der anfänglichen schwindungsbedingten negativen Spannungsentstehung ebenfalls zu einem Ansteigen der Spannung durch die thermische Ausdehnung des Materials.

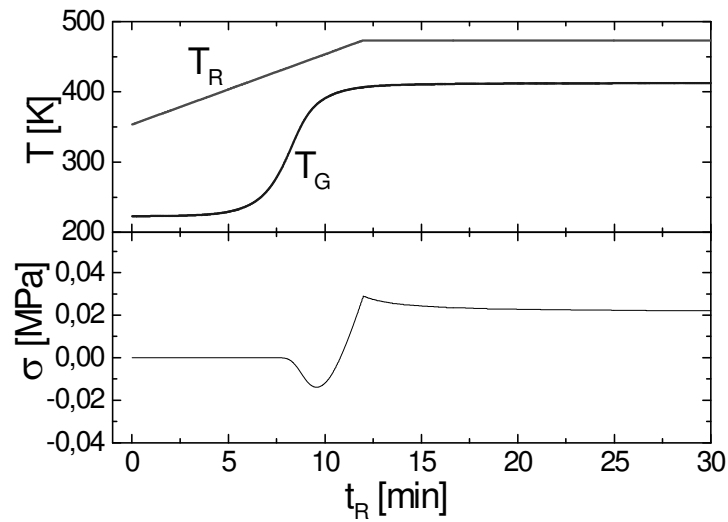


Abbildung 7.5: Berechnete Verläufe von Härtungstemperatur, Glasübergangstemperatur und Spannung für eine Härtung mittels einer Temperaturrampe von 80°C auf 200°C mit einer Heizrate von 10 K/min

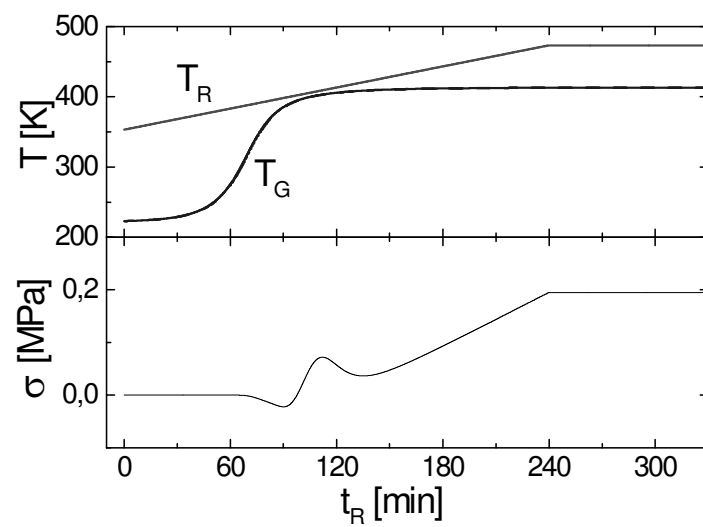


Abbildung 7.6: Berechnete Verläufe von Härtungstemperatur, Glasübergangstemperatur und Spannung für eine Härtung mittels einer Temperaturrampe von 80°C auf 200°C mit einer Heizrate von $0,5\text{ K/min}$

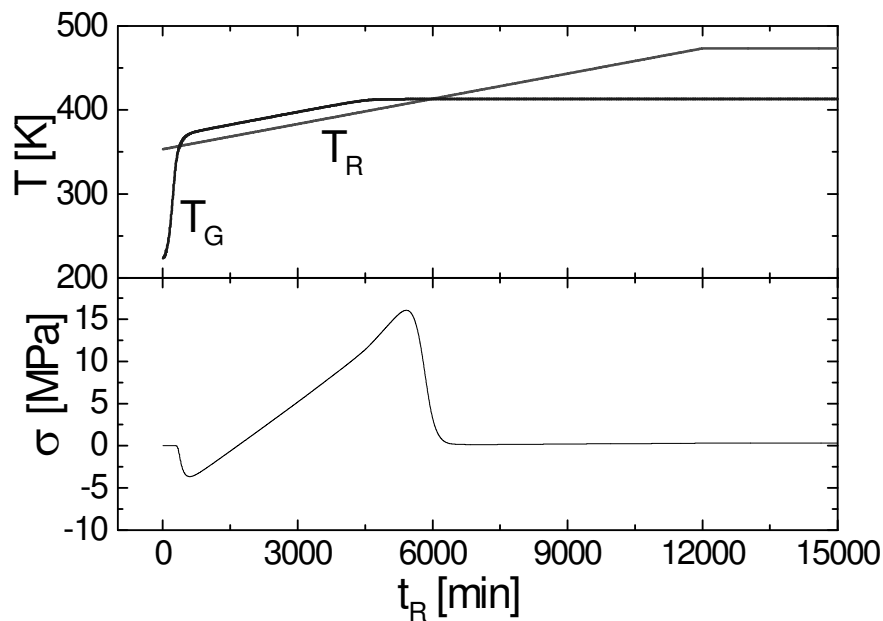


Abbildung 7.7: Berechnete Verläufe von Härtungstemperatur, Glasübergangstemperatur und Spannung für eine Härtung mittels einer Temperaturrampe von 80°C auf 200°C mit einer Heizrate von 0,01 K/min

Da man sich hier im Bereich der Verglasung befindet, ist diese betragsmäßig größer als bei der schnelleren Heizrate. Da die Temperatur weiter erhöht wird, können diese Spannungen dann teilweise wieder abrelaxieren. Anschließend steigt die Spannung wieder, da die Reaktion vollständig ist und nur noch die weitere thermische Ausdehnung beiträgt. Für den Fall einer sehr langsamen Heizrate (Abbildung 7.7) findet die Ausdehnung des Materials zunächst lange Zeit im glasigen Bereich statt, d.h. der sehr viel höhere Glasmodul μ_{∞} führt hier zu einem hohen positiven Spannungsbeitrag. Durch den weiteren Anstieg der Temperatur geht das System wieder in den gummielastischen Zustand über und die Spannung kann wieder weitgehend relaxieren.

Abbildung 7.8 zeigt die Spannungsendwerte nach Beendigung der Temperaturrampe bei 200 °C für Heizraten zwischen 0,001 und 100 °C/min. Es fällt auf, dass der Endwert von der jeweiligen Heizrate abhängt. Langsame Heizraten führen zu einem höheren Werten (bis zu 300 kPa bei 0,001 °C/min), während sehr schnelle Heizraten zu niedrigeren Spannungswerten (-70 kPa bei 100 °C/min) führen. Grund hierfür ist, dass bei sehr schnellen Heizraten die Gelierung

des Epoxidharzes bei höheren Temperaturen erfolgt. Da sich Spannungen jedoch erst nach dem Gelpunkt ausbilden können, ist der positive Spannungsbeitrag durch die Ausdehnung hier wesentlich geringer als bei langsamen Heizraten.

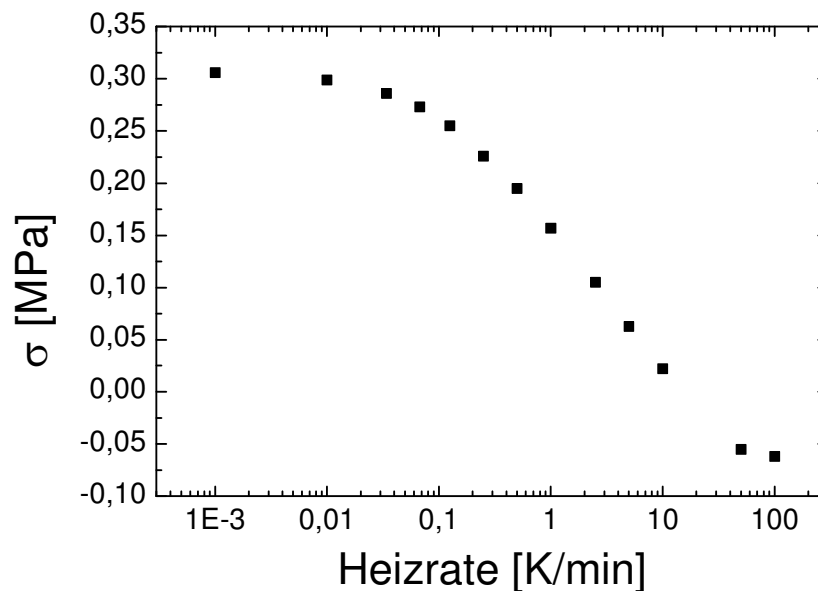


Abbildung 7.8: Abhängigkeit des Endwertes der Spannung von der Heizrate für Heizraten von 80 °C auf 200 °C (ohne Abkühlung)

Da die in *Abbildung 7.8* gezeigten Werte für 200 °C gelten und eine anschließende Abkühlung des Epoxidharzes wieder zu einem negativen Spannungsbeitrag führt (siehe Kapitel 7.1), ist die resultierende (negative) Spannung bei Raumtemperatur vom Betrage her umso kleiner, je größer die Spannung am Ende der Heizrampe ist. Um möglichst geringe Spannungen bei Raumtemperatur zu erhalten, sollte also eine möglichst geringe Heizrate gewählt werden. Im Vergleich zu dem durch die Abkühlung der Probe verursachten Spannungsbeitrag (etwa 50 MPa) sind die hier erzielten Effekte jedoch eher klein. Dies ändert sich jedoch, wenn man statt einer Endtemperatur von 200 °C eine Temperatur von 120 °C wählt. Dies ist in *Abbildung 7.9* für eine Heizrate von 0,01 °C/min gezeigt.

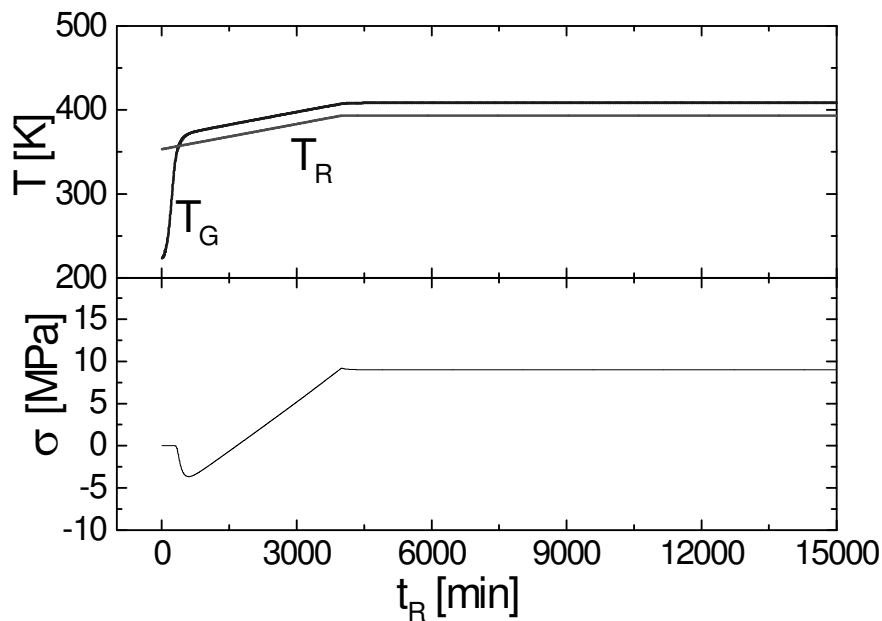


Abbildung 7.9: Berechnete Verläufe von Härtungstemperatur, Glasübergangstemperatur und Spannung für eine Härtung mittels einer Temperaturrampe von 80°C auf 120°C mit einer Heizrate von 0,01 °C/min

Der zeitliche Verlauf der Spannung entspricht zunächst dem in *Abbildung 7.7* gezeigten. Zunächst führt die Reaktionsschwindung zu einer negativen Spannung und das System verglast. Anschließend steigt die Spannung durch die Ausdehnung des Epoxidharzes auf etwa 8 MPa an. Im Gegensatz zu der Heizrate bis 200 °C bleibt das System hier jedoch im Glaszustand, d.h. die positive Spannung kann nicht mehr abrelaxieren. Bei einer anschließenden Abkühlung auf Raumtemperatur ergibt sich dadurch ein um etwa 20% geringerer Spannungswert als für das bis 200 °C gehärtete System. Dabei ist die Glasübergangstemperatur des bis 120 °C gehärteten Systems nur etwa 5 °C niedriger als die des bis 200°C gehärteten Systems.

7.3 Innere Weichmachung

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie der Einfluss einer chemischen Variation wie das Hinzufügen der flexibleren Harzkomponente DGEPPG für die Spannungsberechnung berück-

sichtigt werden kann und wie sich dies auf die Spannungsentstehung auswirkt. *Abbildung 7.10* zeigt isotherme Härten bei 80 °C und anschließendes Abkühlen mit 1 °C/min auf Raumtemperatur für Systeme mit 0, 30, 50, 70 und 100 EEW % DGEPPG.

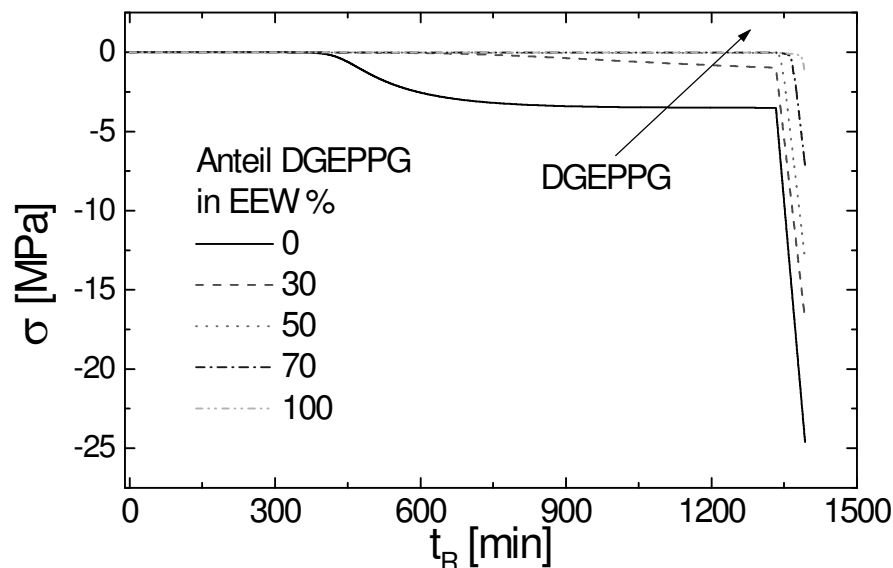


Abbildung 7.10: Berechnete Spannungsverläufe für isotherme Härten bei 80°C und anschließende Abkühlung auf 20°C für Systeme mit unterschiedlichem Anteil an DGEPPG

Für die Spannungsberechnung wurde im Vergleich zu dem reinen DGEBA System (0 EEW % DGEPPG) lediglich die Werte für $T_{G,0}$, $T_{G,1}$ und für den Umsatz am Gelpunkt mit den in Kapitel 6 bestimmten Werten ersetzt. Betrachtet man den Zeitverlauf der Spannungskurven für die Systeme mit unterschiedlichen DGEPPG Anteilen, so fallen zwei Dinge auf. Zum einen zeigen nur die Systeme mit 0 und 30 EEW % einen nennenswerten Spannungsbeitrag durch die Reaktionsschwindung, da die Systeme mit höherem DGEPPG Anteil nicht während der Reaktion verglasen und hier die Spannungen sofort wieder abrelaxieren. Zum anderen ist der Betrag des Abkühlbeitrages für das reine DGEBA System am größten und nimmt mit steigendem DGEPPG Anteil ab. Dies erklärt sich durch die Abnahme der Glasübergangstemperatur am Ende der Reaktion von etwa 100 °C für das DGEBA System auf etwa 20 °C für das DGEPPG System.

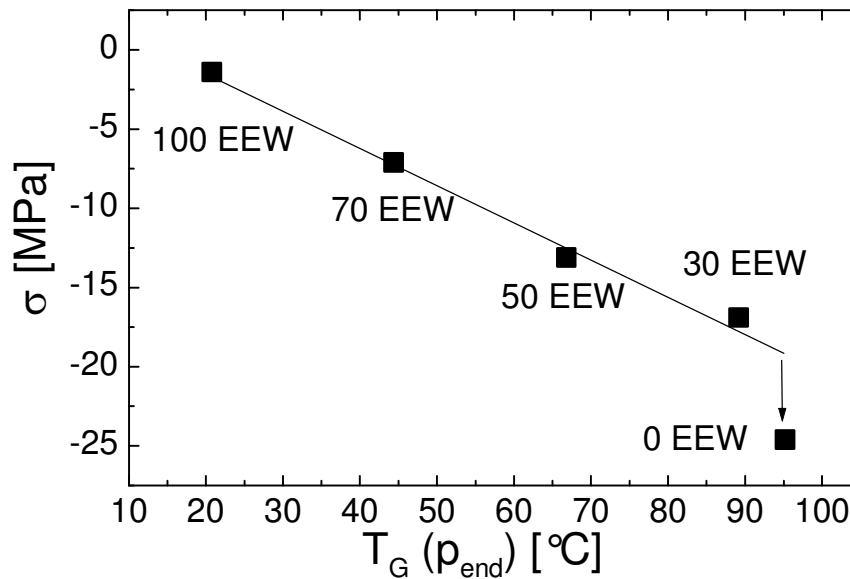


Abbildung 7.11: Endwerte der Spannung nach der Abkühlung als Funktion der Glasübergangstemperatur am Ende der Reaktion für Systeme mit unterschiedlichen Anteilen an DGEPPG (aus Abbildung 7.10)

Betrachtet man die Endwerte der Spannung nach der Abkühlung als Funktion der Glasübergangstemperatur am Ende der isothermen Reaktion (Abbildung 7.11), so sieht man, dass die Spannung vom Betrage her für DGEPPG Anteile zwischen 100 und 30 EEW % linear abnimmt. Diese Reduktion der Spannung ist also ausschließlich auf den niedrigeren Abkühlbeitrag durch die niedrigeren Glasübergangstemperaturen zurückzuführen. Für das DGEBA System kommt zu diesem Abkühlbeitrag noch der höhere Schwindungsbeitrag, so dass dieses System die betragsmäßig höchste Spannung zeigt.

Für isotherme Härtungen lassen sich entstehende Spannungen also auf zwei Arten reduzieren. Einerseits lässt sich, wie hier gezeigt, durch chemische Variation die Glasübergangstemperatur absenken. Andererseits lassen sich Spannungen durch eine isotherme Härtung oberhalb der Glasübergangstemperatur reduzieren, da hier die reaktionsinduzierten Spannungen wieder abrelaxieren können.

7.4 Vergleich der Simulationen mit gemessenen Spannungsverläufen

Abschließend sollen gemessene Spannungsverläufe mit den entsprechenden berechneten Verläufen verglichen werden. *Abbildung 7.12* zeigt den - wie in Kapitel 4.6 beschrieben bestimmten - Spannungsverlauf bei $r = 10$ mm und die berechnete Kurve in Abhängigkeit des Umsatzes für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI. Die Härtungstemperatur beträgt 80°C . Da sich der spannungsoptische Koeffizient während der Reaktion ändert, wurden die gemessenen Werte der Retardation nicht in Spannungswerte umgerechnet. Vergleicht man jedoch die gemessenen Werte mit der berechneten Kurve, so sieht man, dass die Spannung in beiden Fällen bei einem Umsatz von 80% zu steigen beginnt. Dies ist der Bereich, in dem das Epoxidharz verglast. Die gemessenen Werte beginnen nicht bei Null, da das Fenstermaterial (PMMA) durch das Aufheizen der Messgeometrie nicht mehr spannungsfrei ist. Da es sich hier um eine isotherme Reaktion handelt, kann dieser Beitrag jedoch als konstant angenommen werden. Außerdem zeigen sowohl die gemessenen Daten als auch die berechneten einen linearen Anstieg der Spannungen mit dem Umsatz.

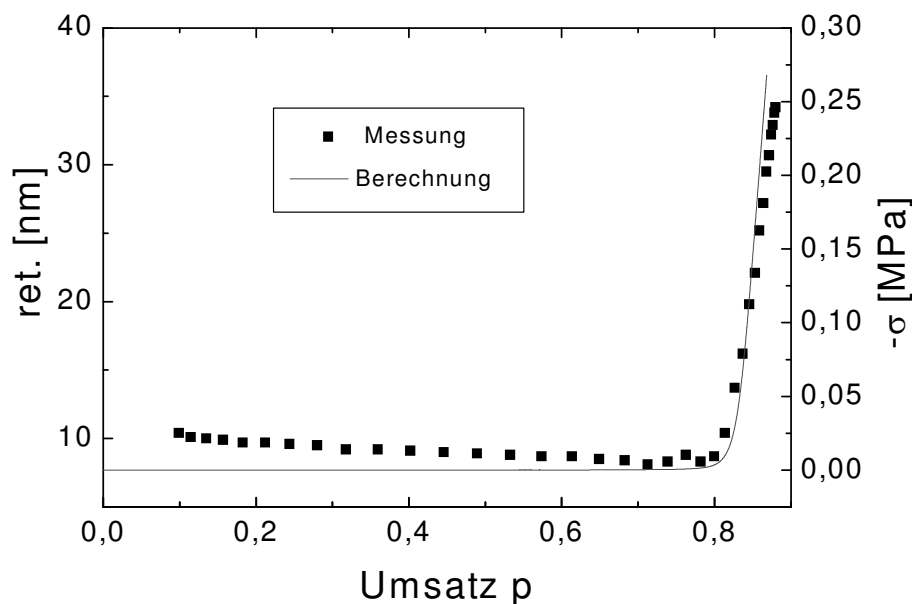


Abbildung 7.12: Gemessene und berechnete Verläufe der Spannungen für eine isotherme Härtung ($T_R = 80^\circ\text{C}$) für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI

Der Einfluss unterschiedlicher isothermer Härtungstemperaturen auf die Spannungen in abgekühlten Proben ist in *Abbildung 7.13* zu sehen. Dabei wurden Proben in der Modellgeometrie zunächst bei 70 bzw. 90°C isotherm gehärtet und dann auf 20°C abgekühlt. Die Ortsabhängigkeit der resultierenden Gesamtspannung wurde gemessen und berechnet.

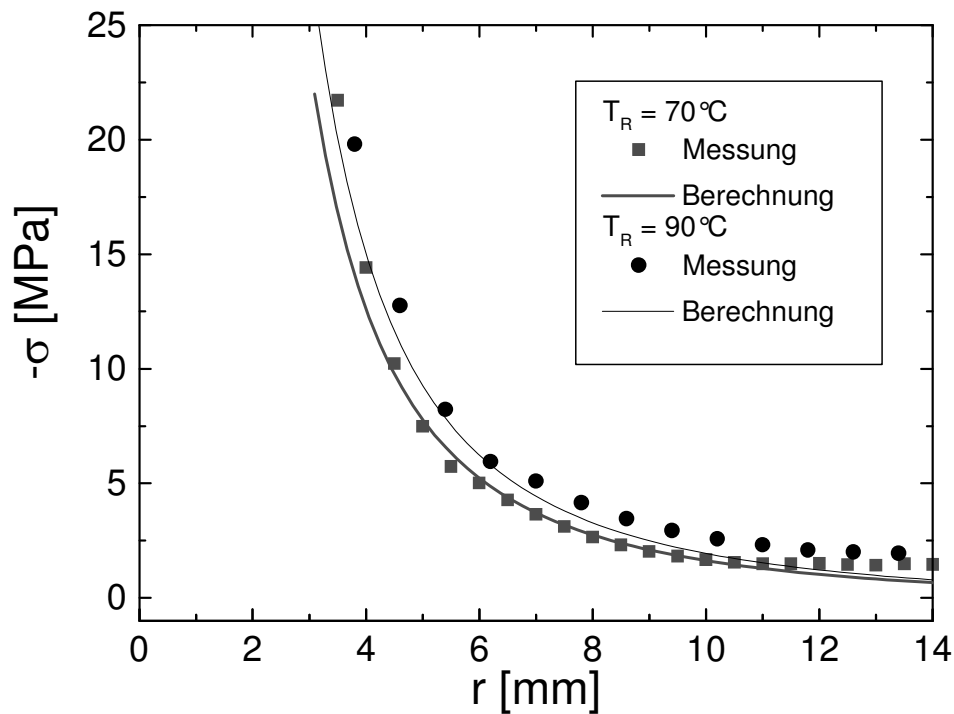


Abbildung 7.13: Ortsabhängigkeit der gemessenen und berechneten Spannungen für abgekühlte, bei unterschiedlichen Temperaturen isotherm gehärtete Proben

Dabei wurden die gemessenen Retardationen in Spannungswerte umgerechnet. Die Spannung ergibt sich aus der gemessenen Retardation R als

$$\sigma = \frac{R}{d \cdot C_{\sigma}} . \quad (7.1)$$

$d = 2\text{ mm}$ ist die Dicke der Probe. C_{σ} ist der spannungsoptische Koeffizient. Er ist im Allgemeinen temperatur- und damit auch umsatzabhängig. Da die Messungen hier bei konstanter

Temperatur weit unterhalb der Glasübergangstemperatur durchgeführt wurden, kann der spannungsoptische Koeffizient hier als konstant angenommen werden. Der bestimmte Wert von $C_\sigma = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ steht in guter Übereinstimmung mit an Epoxidharzen beobachteten Werten [103].

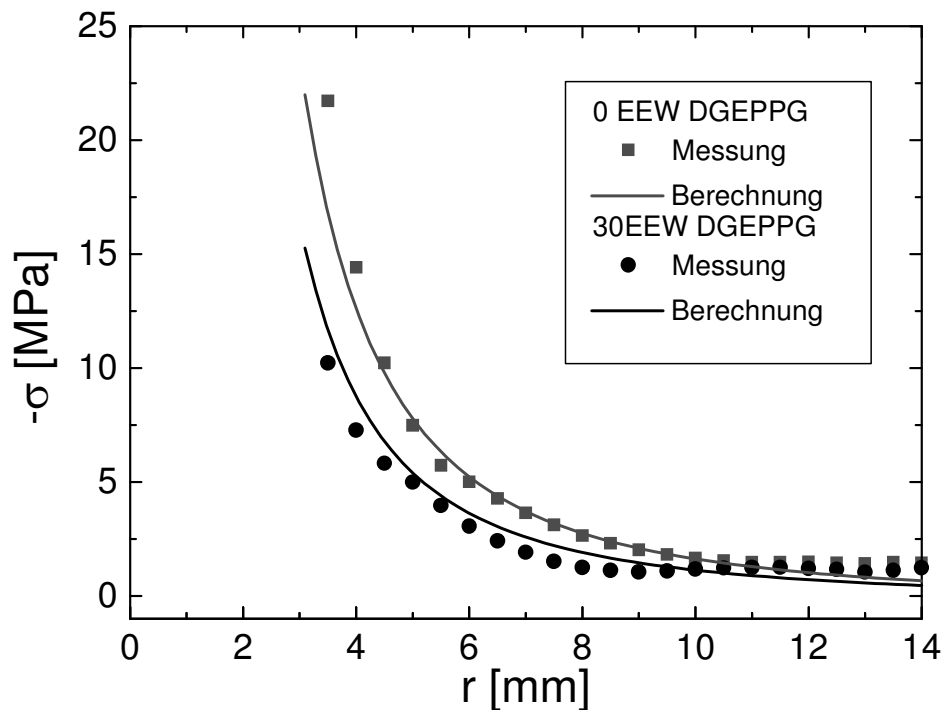


Abbildung 7.14: Ortsabhängigkeit der gemessenen und berechneten Spannungen für abgekühlte, bei 80 °C isotherm gehärtete Proben ohne DGEPPG und mit 30 EEW % DGEPPG

Sowohl die berechnete Kurve als auch die Messdaten zeigen betragsmäßig hohe Spannungswerte direkt am Einschluss, die nach außen hin abnehmen. Dabei ist die Spannung für die bei 90 °C gehärtete Probe höher als für die bei 70 °C gehärtete. Dies liegt, wie zuvor bereits diskutiert, an der höheren Glasübergangstemperatur der bei 90°C gehärteten Probe und der daraus resultierenden höheren Abkühlspannung.

Der Einfluss der flexibleren Harzkomponente DGEPPG auf die resultierenden Spannungen ist in Abbildung 7.14 gezeigt. Die Proben wurden bei 80 °C isotherm gehärtet und dann auf 20 °C abgekühlt. Die gemessenen und berechneten Spannungen zeigen eine ähnliche Ortsabhän-

gigkeit. Die Spannung für das System mit 30 EEW % DGEPPG ist insgesamt niedriger als für das reine DGEBA System, da hier sowohl der Schwindungsanteil als auch der Abkühlanteil niedriger ist. Auch hier stimmen die gemessenen und die berechneten Daten gut überein.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Verfahren zur Erfassung und Berechnung der orts- und zeitaufgelösten mechanischen Spannungen in härtenden Duromeren entwickelt. Das Modell erfordert eine Reihe von Stoffwerten und Stofffunktionen, die direkt gemessen und dann mit geeigneten Modellen beschrieben wurden. Zur zeitaufgelösten Messung während der chemischen Reaktion war die Weiterentwicklung und Anpassung physikalischer Messverfahren notwendig. Die Zeit- und Umsatzabhängigkeit von physikalischen Größen wie mechanischen Moduln, Relaxationszeiten, Glasübergangstemperaturen und Gelpunkten wurde bestimmt und mit Modellen verglichen. Dabei wurden die einzelnen physikalischen Modelle bewertet und – falls nötig – erweitert. Zum Test der Anwendbarkeit dieser Modellgleichungen zur Spannungsbeschreibung wurde ein iteratives Verfahren zur Bestimmung der Reaktionszeit- und Temperaturabhängigkeit von Spannungen für härtende Duromere in einer zylindersymmetrischen Geometrie entwickelt.

Als Probensystem zum Test der Materialmodelle und Stofffunktionen wurde ein Epoxidharzsystem auf Bisphenol-A-Basis (DGEBA) mit einem Imidazolbeschleuniger und einem säureanhydridischen Härter ausgewählt. Dieses System kann durch sukzessive Substitution der Harzkomponente DGEBA durch eine flexiblere Komponente mit Polypropylenglykoleinheiten (DGEPPG) so modifiziert werden, dass die Glasübergangstemperatur zwischen der des reinen DGEBA Systems (140°C) und der des reinen DGEPPG System (30°C) beliebig einstellbar ist. Dies bedeutet, dass sich durch das Verhältnis von DGEBA zu DGEPPG für eine gegebene isotherme Härtungstemperatur (in der Regel zwischen 70°C und 120°C) sowohl Systeme erzeugen lassen, die während der Reaktion verglasen als auch solche, die dies nicht tun. Dadurch war die Untersuchung der reaktionsinduzierten Verglasung möglich.

Zur Erfassung der Materialeigenschaften während der Härtung wurden Methoden wie Kalorimetrie, dynamisch-mechanische Analyse, dielektrische Spektroskopie, Ultraschallspektroskopie und ein Verfahren zur berührungsfreien Schwindungsmessung verwandt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde außerdem ein Messplatz zur optischen Erfassung von mechanischen Spannungen um eine Temperaturzelle erweitert, so dass nun auch die Spannungsbestimmung während der thermischen Härtung möglich ist.

Zur Beschreibung der Spannungen während der Reaktion von Duromeren wurde eine einfache Parallelschaltung eines Hooke'schen Elementes und eines Maxwell Elementes verwendet.

In jedem Zeitschritt wird dieses Element so modifiziert, dass es den sich ändernden Eigenschaften der Probe Rechnung trägt. Das Modell wurde durch die Annahme einer Relaxationszeitverteilung erweitert. Dabei sind folgende, sich während der Härtung ändernde, Eigenschaften der Probe zu berücksichtigen:

- Mechanische Moduln
- Relaxationszeiten und Verteilung
- Thermische Längenänderung
- Reaktionsschwindung
- Glasübergangstemperaturen
- Gelbildung

Alle diese Größen wurden direkt während der Härtung gemessen und dann mittels physikalisch begründeter Materialmodelle beschrieben. Dabei wurden die einzelnen Einflussgrößen nicht als Funktion der Reaktionszeit, sondern als Funktion des Umsatzes p verwendet. Durch diese Umskalierung werden die Modelle von der konkreten chemischen Kinetik unabhängig. Zur Bestimmung der Reaktionszeitabhängigkeit des Umsatzes wurde ein erweitertes Hori-Modell verwendet, dass der Diffusionskontrolle im späten Reaktionsstadium Rechnung trägt. Der Einfluss unterschiedlicher Härtungstemperaturen kann mit einer einfachen Arrheniusabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und einer linearen Abhängigkeit des maximalen Endumsatzes von der Härtungstemperatur beschrieben werden.

Die Umsatzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur wurde mittels der DiBenedetto-Gleichung beschrieben. Es wurde gezeigt, dass diese Beschreibung im Bereich der Verglasung zu Abweichungen zwischen der Modellkurve und den Messwerten führt. Eine exaktere Beschreibung ist mit Hilfe einer im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Venditti-Gillham Gleichung möglich, die statt der Glasübergangstemperatur des vollständig ausgehärteten Systems den tatsächlich während der Reaktion erreichten Endwert der Glasübergangstemperatur berücksichtigt.

Die Reaktionsschwindung wurde mit einer einem einfachen linearen Zusammenhang zwischen Schwindung und Umsatz beschrieben. Jedoch zeigt sich, dass die Schwindungsverläufe im Bereich der Verglasung von diesem linearen Verhalten abweichen. Ein Vergleich mit den

kalorimetrisch bestimmten Umsätzen zeigt eine klare Korrelation dieses Verhaltens mit den Umsatzwerten, bei denen das System verglast.

Die Gelpunktbestimmung während der Reaktion wurde mit rheologischen Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden drei Methoden, nämlich die Divergenz der Viskosität, der Kreuzungspunkt von Speicher- und Verlustanteil des komplexen Schubmoduls und die Frequenzunabhängigkeit von $\tan \delta$, miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass die Methoden der divergierenden Viskosität und der Frequenzunabhängigkeit von $\tan \delta$ vergleichbare Werte für den Zeitpunkt der Gelierung liefern. Der kritische Exponent n der Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil des komplexen Schubmoduls beträgt dabei 0,58 und liegt zwischen den theoretischen Werten aus Verzweigungs- und Perkolationstheorie. Das Kriterium des Kreuzungspunktes von G' und G'' lässt sich für das hier untersuchte Epoxidsystem nicht verwenden, da der kritische Exponent n verschieden von 0,5 ist, d.h. die Frequenzunabhängigkeit tritt nicht bei $\tan \delta = 1$ auf. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit des Gelpunktes, so zeigt sich, dass zwischen Gelzeit und Reaktionstemperatur ein arrheniusartiger Zusammenhang besteht und dass der Umsatz am Gelpunkt weitgehend unabhängig von der Reaktionstemperatur ist. Fügt man zu dem Epoxidsystem die „weichere“ Harzkomponente DGEPPG hinzu, so verschiebt sich der Gelpunkt zu höheren Umsätzen. Dies deutet auf einen unterschiedlichen Reaktionsmechanismus für die Harzkomponenten DGEBA und DGEPPG hin, der zu größeren Clustern mit weniger Verzweigungspunkten beim DGEBA führt.

Das Relaxationsverhalten wurde zunächst an ausgehärteten Proben untersucht. Dazu wurden Spannungsrelaxationsexperimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Diese lassen sich mit der KWW-Funktion beschreiben und liefern einen Wert von $\beta = 0,33$ für den Exponenten der KWW-Funktion. Eine aus diesen Kurven konstruierte Masterkurve wurde mit einer aus frequenzabhängigen Messungen des Schubmoduls bestimmten Masterkurve verglichen. Dabei zeigen die Verschiebungsfaktoren für beide Kurven identische Ergebnisse: Oberhalb der Glasübergangstemperatur lassen sich die Verschiebungsfaktoren mit Hilfe der WLF-Gleichung beschreiben, unterhalb weichen sie von diesem Verhalten ab und zeigen eher ein Arrheniusverhalten. Zur Bestimmung der Entwicklung der Relaxationszeiten während der Härtung wurden Daten aus dielektrischer Spektroskopie, Ultraschallspektroskopie und Kalorimetrie miteinander verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Relaxationszeiten (aus dielektrischer und Ultraschallspektroskopie) zunächst dem durch die Vogel-Fulcher-Gleichung beschriebenen Verlauf folgen, dann aber (für die Daten aus temperaturmodulierter Kalori-

metrie) im Bereich der Verglasung abknicken. Dieses Verhalten ist aus Kühlexperimenten an chemisch stabilen glasbildenden Systemen bekannt. Es wurde ein Ansatz zur Beschreibung dieser Daten dargestellt, bei dem das Experiment der Verglasung durch chemische Reaktion auf ein Experiment der Verglasung durch Unterkühlung zurückgeführt wird. Dabei wird durch Einführung der fiktiven Temperatur der vorliegende Nichtgleichgewichtszustand durch den Gleichgewichtszustand repräsentiert, der den zugehörigen thermodynamischen Größen entspricht.

Zur Spannungsberechnung wurde ein C-Programm erstellt, das das viskoelastische Modell und die Materialmodelle mit den zugehörigen Parametersätzen enthält. Dadurch ist es sowohl möglich, Änderungen am viskoelastischen Modell (z.B. Modifikation des Relaxationsverhaltens) als auch an den Materialmodellen ohne großen Aufwand durchzuführen. Dieses Verfahren zur Berechnung von Spannungen ist in der Lage, sowohl thermische Spannungen als auch die während der Reaktion entstehenden Spannungen zu beschreiben. Dadurch kann es beispielsweise eingesetzt werden, um den Einfluss von Materialmodifikationen oder Änderungen des Temperaturprofils während der Härtung auf die entstehenden mechanischen Spannungen vorherzusagen. Einfache Härtungsszenarien, wie isotherme Härtung, Härtung mittels Temperaturrampen und Härtung des mit der Harzkomponente DGEPPG weich gemachten Systems, wurden berechnet. Dabei zeigt sich für isotherme Härtungen, dass die resultierenden Spannungen im Wesentlichen durch die Härtungstemperatur und die damit verbundene Änderung der Glasübergangstemperatur des unvollständig gehärteten Systems bestimmt werden. Während die Abkühlspannungen nicht beeinflussbar sind, lassen sich die reaktionsbedingten Spannungen durch eine Härtung möglichst oberhalb oder im Bereich der Glasübergangstemperatur des vollständig ausgehärteten Systems minimieren.

Für die Härtung mittels Temperaturrampen zeigt sich, dass die resultierenden Spannungen umso kleiner sind, je langsamer die Temperaturrate ist. Dies beruht auf der Tatsache, dass bei langsamen Raten zunächst die Reaktion dominiert und dann der weitere Temperaturanstieg zu einer Ausdehnung des Materials führt, die der Kontraktion beim späteren Abkühlen entgegenwirkt. Die resultierenden Spannungen lassen sich deutlich verringern, wenn diese Ausdehnung während der Härtung weitgehend im Glaszustand abläuft, d.h. die Endtemperatur der Rampe so gewählt wird, dass die resultierende Glasübergangstemperatur knapp unterhalb der maximal erreichbaren bleibt.

Zur Berechnung der Spannungen für die mit der Harzkomponente DGEPPG weich gemachten Systeme ist es ausreichend, die unterschiedlichen Endwerte der Glasübergangstemperatur sowie die sich ändernden Gelumsätze zu berücksichtigen. Alle anderen Parameter entsprechen denen des Standardsystems. Es zeigt sich hier, dass die nach der Abkühlphase resultierenden Spannungen mit steigendem Anteil der DGEPPG Harzkomponente deutlich abnehmen. Dies ist zum einen durch die Absenkung der Glasübergangstemperatur erklärbar, zum anderen durch den niedrigeren Reaktionsbeitrag der Spannungen für die nicht verglasenden Systeme. Abschließend wurden direkt gemessene Spannungsverläufe mit den berechneten verglichen. Dabei zeigen sich sowohl für den Spannungsverlauf während einer isothermen Härtung, als auch für Spannungsverläufe an abgekühlten Proben mit unterschiedlicher Härtungstemperatur und Anteil der DGEPPG Komponente gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Vorhersage.

Der Versuch, die Reaktionszeitabhängigkeit der Relaxationszeit durch eine realistischere Annahme als die der Vogel-Fulcher Gleichung zu beschreiben, zeigt eine Schwäche des hier vorgeschlagenen viskoelastischen Modells. Zwar werden die Änderungen von Modulwerten während der Reaktion für die Spannungsrelaxation berücksichtigt, aber auch für typische Relaxationszeiten im Glaszustand können die Spannungen insgesamt abrelaxieren. Die übliche Verwendung der Vogel-Fulcher Gleichung führt zu so hohen Relaxationszeiten im Glaszustand, dass Spannungsrelaxation praktisch komplett unterbunden wird. Zukünftige Arbeiten sollten berücksichtigen, dass im Glaszustand ein Teil der Moden eingefroren ist, während ein anderer Teil nach wie vor relaxieren kann.

Insgesamt wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, wie ein anwendungsorientiertes Problem wie die Vorhersage von mechanischen Spannungen in härtenden Systemen mit komplexen Strukturbildungsprozessen verknüpft ist. Es wurde ein komplettes, in sich geschlossenes Verfahren zur Vorhersage von Spannungen entwickelt und alle benötigten Materialgrößen wurden messtechnisch erfasst und durch geeignete Modelle beschrieben. Die Ergebnisse der Spannungsberechnungen wurden mit direkten zeit- und ortsabhängigen Spannungsmessungen verglichen. Außerdem wurde gezeigt, wie durch Änderungen der Prozessführung die Spannungen beeinflusst werden können. Insbesondere die hier erzielten Ergebnisse zur Entwicklung der Materialeigenschaften während der Härtung lassen sich in kommerzielle FEM-Programme integrieren, die bislang mit wesentlich einfacheren und fehlerbehafteten Annahmen auskommen.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Fuhrmann U., Kunststoffe **85** (1995), 1630
- [2] Kinjo N., Ogata M., Nichi K., Kaneda A., Adv. Polym. Sci. **77** (1988), 1
- [3] Adolf D., Martin J.E., Journal of Composite Materials **30** (1996), 13-34
- [4] Martin J.E., Adolf D., Macromolecules **23** (1990), 5014
- [5] Adolf D., Macromolecules **28** (1995), 5978
- [6] Adolf D., Chambers R., Polymer **38** (1997), 5481
- [7] Broadbent S.R., Hammersley J.M., Proc Cambridge Phil Soc **53** (1957), 629
- [8] Sullivan T., Matsuoka S., ANTEC **89**, 790-795
- [9] Sullivan T., Rosenberg J., Matsuoka S., I-THERM Program (1988), 60-66
- [10] Boltzmann L., Wied. Ann. **12** (1878), 393-407
- [11] Adolf D., Martin J.E., Macromolecules **23** (1990), 3700-3704
- [12] Plazek D.J., J Polym Sci: Part A-2 **4** (1966), 745
- [13] Plazek D.J., Chay I.C., J Polym Sci: Part B **29** (1991), 17
- [14] Lee A., McKenna G.B., Polymer **29** (1988), 1812
- [15] Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I. and Kambe H., J. Polym. Sc., Part A-1 **8** (1970), 1357
- [16] Ryan M. E., Dutta A., Polymer **20** (1979), 203
- [17] Foun C. C., Moroni A., Pearce E. M., Mijovic J., J. Polym. Matter. Sci. Eng. **51** (1984), 411
- [18] Flammersheim H., Horhold H., Bellstedt K., Klee J., Makromol. Chem. **184** (1983), 113
- [19] Barton J. M., Polymer **21** (1980), 603
- [20] Mijovic J., Kim J., Slaby J., J. Appl. Polym. Sci. **20** (1984), 1449
- [21] Montserrat S., Pla X., Polym. Int. **53** (2004), 326

- [22] Calabrese L., Valenza A., European Polymer Journal **39** (2003), 1355
- [23] Fournier J., Williams G., Duch C., Aldridge G.A., Macromolecules **29** (1996), 7097
- [24] Holst M., Dissertation, Darmstadt, 2001
- [25] Wisanrakkit G., Gillham J.K., J. Appl. Polym. Sci. **41** (1990), 2885
- [26] Hale A., Macosko C.W., Bair H.E., Macromolecules **24** (1991), 2610
- [27] Simon S.L., Gillham J.K., J. Appl. Polym. Sci. **47** (1993), 461
- [28] Simon S.L., Gillham J.K., J. Appl. Polym. Sci. **49** (1994), 1741
- [29] Pascault J.P., Williams R.J J., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **28** (1990), 85
- [30] DiBenedetto A T., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **25** (1987), 1949
- [31] Montserrat S.J., Appl. Polym. Sci. **44** (1992), 545
- [32] Jenninger W., Schawe J.E.K., Alig I., Polymer **41** (2000), 1577
- [33] Venditti R.A., Gillham J.K., J. Appl. Polym. Sci. **64** (1997), 3
- [34] Venditti R. A., Gillham J.K., Polym. Mater. Sci. Eng. **69** (1993), 434
- [35] Flory P.J., J. Am. Chem. Soc. **63** (1941), 3082
- [36] Stockmayer W.H., J. Chem. Phys. **11** (1943), 45
- [37] Hermans P.H., Colloid science II, Elsevier: Amsterdam (1949), 483
- [38] Tanaka Y., Kakiuchi H., J. Appl. Polym. Sci. **7** (1963), 1951
- [39] Dusek K., Lunak S., Matejka L., Polym, Bull. **7** (1982) 145
- [40] Mauri A.N., Galego N., Riccardi C.C., Williams R.J.J., Macromolecules **30** (1997), 1616
- [41] Staufer D., Coniglio A., Adam A., Adv. Polym. Sci. **44** (1982), 103
- [42] Colby R.H., Rubinstein M., Gillmor J.R., Mourey T.H., Macromolecules **25** (1992), 7180
- [43] Lipshitz S., Macosko C.W., Polym. Eng. Sci. **16** (1976), 803
- [44] Castro J.M., Macosko C.W., Perry S.J., Polym. Commun. **25** (1984), 82

- [45] Tung C.J.M., Dynes P.J., J. Appl. Polym. Sci. **27** (1982), 569
- [46] Winter H.H., Chambon F., J. Rheol. **30** (1986), 367
- [47] Chambon F., Winter H.H., Polym. Bull. **13** (1985), 499
- [48] Durand D., Delsanti M., Adam M., Luck L.M., Europhys. Lett. **3** (1987), 97
- [49] Scanlan J.C., Winter H.H., Macromolecules **24** (1991), 47
- [50] Stauffer D., Aharony A., Introduction to percolation theory, Taylor & Francis: London (1994)
- [51] Kramers H., Kronig R., Z. Phys. **48** (1929), 174
- [52] Kohlrausch, F., Pogg. Ann. Phys. **199** (1863), 352
- [53] Williams, G., Watts, D.C., Faraday Soc. **66** (1971), 80
- [54] Havriliak S., Negami S., J. Polym. Sci. Part C **14** (1966), 99
- [55] Havriliak S., Negami S., Polymer **8** (1967), 161
- [56] Havriliak S., Negami S., J. Non-Cryst. Solids **172** (1994), 297
- [57] Cole R.H., Cole K.S., J. Chem. Phys. **9** (1941), 341
- [58] Davidson D.W., Cole R.H., J. Chem. Phys. **18** (1950), 1417
- [59] Vogel W., Physik. Zeitschr. **22** (1921), 645
- [60] Fulcher G.S., J. Am. Ceram. Soc. **8** (1925), 339
- [61] Tammann G., Hesse W., Z. anorg. allg. Chem. **156** (1926), 245
- [62] Strobl G., The physics of polymers, Springer: Berlin (1997), 222
- [63] Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., J. Am. Chem. Soc. **77** (1955), 3701
- [64] Alig I., Lellinger D., Johari G.P., J. Polym. Sci. Part B **30** (1992), 791
- [65] Mangion M.B.M., Johari G.P., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **29** (1991), 1117
- [66] Johari G.P., Disorder Effects on Relaxational Processes (Glasses, Polymers, Proteins), Springer: Berlin (1994), 627
- [67] Mangion M.B.M., Johari G.P., Macromolecules **23** (1990), 3687

- [68] Alig I., Johari G.P., J. Polym. Sci. Part B **31** (1993), 299
- [69] Ferrari C., Salvetti G., Tombari E., Johari G.P., Phys. Rev. E **54** (1996), R1058
- [70] Bauer C., Richert R., Böhmer R., Christensen T., Journal of Non-crystalline solids **262** (2000), 276
- [71] Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J., Thermosetting Polymers, Marcel Dekker New York (2002), 206
- [72] Korskanov V.V., Privalko, E.G., Privalko V.P., Wenzel M., Xu J., Alig I., Thermochimica Acta **423** (2004), 121
- [73] Reading M., Trends Polym Sci **1** (1993), 248
- [74] Abschlussbericht zum AiF-Projekt „Spannungsarme Werkstoffe auf Duromerbasis (Aif-Nr. 11540N), Deutsches Kunststoff-Institut, 2000
- [75] Lellinger D., Tadjbach S., Alig I., Macromol. Symp. **184** (2002), 203
- [76] Alig I., Tadjbach S., Lellinger D., Oehler H., Wenzel M., Farbe&Lack (Prüf- und Messtechnik aktuell) **8** (2003), 4
- [77] Schänzlin K., Diplomarbeit, Darmstadt, 1998
- [78] Holst M., Schänzlin K., Wenzel M., Xu J., Lellinger D., Alig I., J. Polym. Sci. Part B, eingereicht
- [79] Wolf H., Spannungsoptik, Springer (1976)
- [80] Senarmont H. de, Ann. Chim. Phys. (2) **73** (1840) 337
- [81] Yamagishi S., Sekine Y., Zhu Y. Takada T., IEEE Annual Report – Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, San Francisco (1996), 82
- [82] Takayama M., Takada T., Yoshino T., Nondestructive Testing **44** (1995), 249
- [83] Stokes G.G., Trans. Camb. Phil. Soc. **9** (1852), 399
- [84] Müller H., J. Opt. Soc. Am. **38** (1948), 661
- [85] Zener, C., Elasticity and Anelasticity of Metals, The University of Chicago Press, 1948

- [86] Xu, J.J., Wenzel M., Alig I., in Vorbereitung
- [87] Mortimer S., Ryan A.J., Stanford J.L., *Macromolecules* **34** (2001), 2973
- [88] Flory P.J., *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (**1953**)
- [89] Barton J.M., Greenfield D.C.L., Hodd K., *Polymer* **33** (1992), 1177
- [90] Fernandez B., Corcuera M.A., Marieta C., Mondragon I., *European Polymer Journal* **37** (2001), 1863
- [91] Stickel F., Fischer E.W., Richert R., *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 2043
- [92] Hansen C., Stickel F., Richert R. Fischer E.W., *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 6408
- [93] Schönhals A., Donth E., *Acta Polymerica* **37** (1986), 475
- [94] Schröter K., Donth E., *J. Non-Cryst. Solids* **307** (2002), 270
- [95] Hensel A., Dobbertin J., Schawe J.E.K., Boller A., Schick C., *J. Thermal Anal.* **46** (1996), 935
- [96] Schlosser E., Schönhals A., *Polymer* **32** (1991), 2135
- [97] Tool, A.Q., *J. Amer. Ceram. Soc.* **29** (1946), 240
- [98] Narayanaswamy O.S., *J. Amer. Ceram. Soc.* **54** (1971), 491
- [99] Moynihan C.T., Easteal A.J., DeBolt M.A., Tucker J.J., *Am Ceram Soc* **59** (1976), 12
- [100] Mazurin O.V., Kluyer V.P., Stlyar S., *Glastech. Ber.* **56** (1983), 1148.
- [101] Schawe J.E.K., Alig I., CPPC, eingereicht
- [102] Adolf, D., Chambers, R., *Polymer* **38** (1997) 5481-5490
- [103] Meloun J., Krakovsky I., Nedbal, J., Ilavsky. M., *Eur. Polym. J.* **36** (2000), 2327

Danksagung

Herrn Priv.-Doz. Dr. I. Alig gilt mein besonderer Dank für die Vergabe dieser Arbeit, die Unterstützung und die vielen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. B. Stühn möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Dr. D. Lellinger danke ich für die Hilfe bei der Programmierung und die zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Herrn Dr. J.J. Xu danke ich für die experimentelle Hilfe und seine ständige Diskussionsbereitschaft und fachliche Kompetenz.

Bei Herrn Dipl.-Ing. H. Oehler und Herrn Dipl.-Ing. S. Dudkin bedanke ich mich für die Mithilfe bei Messungen.

Herrn Dr. M. Holst gebührt mein Dank für die gute Zusammenarbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Außerdem sei allen Mitarbeitern der Abteilung Physik des Deutschen Kunststoff-Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gedankt.

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen wurden von der Arbeitsgemeinschaft Industrielle Forschungsgesellschaften (AiF Nr. 11540N und 13221N) gefördert.

Lebenslauf

Name: Mirko Wenzel

Geburtsdatum: 19.12.1972

Geburtsort: Fulda

Familienstand: ledig

Schulen: 1979 – 1983 Grundschule: Schloßschule Neuhof
1983 – 1992 Gymnasium: Rabanus-Maurus-Schule (Domgymnasium)
Fulda

Studium: 1992 – 1999 Physik, Technische Universität Darmstadt
9/1994 Diplom-Vorprüfung
1996 – 1999 Diplomarbeit am Deutschen Kunststoff-Institut
Darmstadt
Thema: „Untersuchung der Strukturbildung in
interpenetrierenden Polymernetzwerken mittels
Röntgenstreuung, Kalorimetrie und mechanischer
Analyse“
1/99 Diplomprüfung mit Abschluss Dipl.-Phys.

Promotion: seit 1999 Dissertation unter Leitung von Priv.-Doz. Dr. I. Alig am
Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Ich habe noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, 7.2.2005